

UNIVERSIDAD DE CUENCA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

“BIOSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA CON BAGAZO DE CAÑA Y MAZORCA DE MAÍZ EN TANQUE AGITADO”

Trabajo de titulación previo a
la obtención del Título de
Ingeniera Ambiental

AUTORA:

Vanessa Fabiola Coronel Iñiguez

C. I: 010505710-3

TUTORA:

Dra. María Fernanda Uguña Rosas. Mgt.

C. I: 010378228-0

CUENCA – ECUADOR

2017

Resumen

Los contaminantes emergentes son un problema ambiental cada vez más notable, ya que su existencia en aguas residuales se debe a que las plantas de tratamiento de agua residuales no depuran este tipo de contaminante. Su presencia se considera una amenaza al ambiente, por su persistencia y su acelerada bioacumulación en los organismos del medio ambiente. Recientemente se han estudiado diversos métodos para la eliminación de estas sustancias, los que resultan ser muy costosos; de esta forma surge la necesidad de la búsqueda alternativas de tratamiento como la biosorción. Los fármacos son los contaminantes emergentes más encontrados en aguas residuales como la ciprofloxacina.

En este estudio se evaluó la remoción de ciprofloxacina en tanque agitado utilizando como biosorbente la mazorca de maíz y el bagazo de caña. Los parámetros estudiados en el proceso de biosorción fueron concentración de ciprofloxacina, pH de la solución, tiempo de contacto, cantidad de biosorbente, además se realizaron estudios cinéticos y termodinámicos, teniendo como resultado que mientras la concentración de ciprofloxacina es menor, aumentara el porcentaje de remoción, el pH óptimo es 6, el tiempo de contacto fue 60 minutos, para la mazorca de maíz se obtuvo un porcentaje de remoción del 83% con 3 g/L de biomasa, no así para el del bagazo de caña, dado que con 9 g/L se obtuvo un porcentaje de remoción del 87%, definiendo de esta manera que el mejor biosorbente para la remoción de ciprofloxacina fue la mazorca de maíz.

Palabras claves: Biosorción, ciprofloxacina, bagazo de caña, mazorca de maíz, remoción, tratamientos, contaminante.

Abstract

Emerging pollutants are an environmental problem that is increasingly noticeable, since their existence in wastewater is due to wastewater treatment plants that do not purify this type of pollutant. Its presence is considered a threat to the environment, due to its persistence and its acceleration bioaccumulation in the organisms of the environment. Recently, methods for the elimination of this type of substances have been studied, which turn out to be very expensive; in this way, the need arises for the search for alternative treatments such as biosorption. Drugs are the most common emerging contaminants in wastewater such as ciprofloxacin.

In this study, the removal of ciprofloxacin in the agitated tank was evaluated using corn cob and bagasse as biosorbent. The parameters studied in the biosorption process were concentrations of ciprofloxacin, pH of the solution, contact time, amount of biosorbent, in addition kinetic and thermodynamic studies were carried out, resulting in that while the concentration of ciprofloxacin is lower, the percentage of removal, the optimum pH is 6, the contact time was 60 minutes, for corn cob a percentage of removal of 83% was obtained with 3 g / L of biomass, not so for sugarcane bagasse, given that with 9 g / L a percentage of removal of 87% was obtained, defining in this way the best biosorbent for the removal of ciprofloxacin was the corn cob.

Keywords: Biosorption, ciprofloxacin, cane bagasse, maize cob, removal, treatments, contaminant.

Contenido

| | |
|---|----|
| Resumen..... | 2 |
| Abstract | 3 |
| Índice de Tablas..... | 7 |
| Índice de Figuras | 7 |
| Dedicatoria | 9 |
| Agradecimientos | 12 |
| Introducción | 13 |
| Problemática y Justificación | 15 |
| Objetivos | 16 |
| General..... | 16 |
| Específicos | 16 |
| CAPÍTULO I | 17 |
| 1 Marco Teórico | 17 |
| 1.1 Antecedentes | 17 |
| 1.2 Contaminantes emergentes..... | 18 |
| 1.2.1 Tipos de contaminantes emergentes en el agua | 18 |
| 1.3 Espectroscopia UV..... | 22 |
| 1.4 Adsorción | 22 |
| 1.5 Biosorción..... | 22 |
| 1.5.1 Definición de biosorción..... | 23 |
| 1.5.2 Ventajas..... | 23 |
| 1.5.3 Desventajas | 23 |
| 1.5.4 Mecanismos | 23 |
| 1.6 Determinación cuantitativa de CFX..... | 23 |
| 1.6.1 Curva de calibración | 23 |
| 1.7 Biosorción en discontinuo | 24 |
| 1.7.1 Experimentos de biosorción..... | 24 |
| 1.7.2 Factores que afectan la biosorción | 24 |
| 1.8 Estudio cinético | 25 |
| 1.8.1 Pseudo-Primer Orden..... | 25 |
| 1.8.2 Pseudo-Segundo Orden | 26 |
| 1.9 Modelos de equilibrio de biosorción | 26 |
| 1.10 Biosorbente | 26 |



| | | |
|--------------------|---|----|
| 1.10.1 | Biomasa microbial | 26 |
| 1.10.2 | Residuos vegetales | 26 |
| 1.10.3 | Características de los biosorbentes..... | 26 |
| CAPÍTULO II | | 28 |
| 2 | Materiales y métodos | 28 |
| 2.1 | Biosorbentes | 28 |
| 2.1.1 | Preparación | 28 |
| 2.1.2 | Caracterización de los biosorbentes | 32 |
| 2.2 | Determinación cuantitativa de CFX..... | 38 |
| 2.2.1 | Curvas de calibración | 38 |
| 2.3 | Biosorción en discontinuo | 39 |
| 2.3.1 | Experimentos de biosorción..... | 39 |
| 2.3.2 | Factores que afectan la biosorción | 39 |
| 2.4 | Estudios cinéticos | 42 |
| 2.4.1 | Pseudo-Primer Orden..... | 43 |
| 2.4.2 | Pseudo-Segundo Orden | 43 |
| 2.5 | Modelos de equilibrio de biosorción | 43 |
| 2.5.1 | Isotermas de biosorción..... | 43 |
| CAPÍTULO III | | 45 |
| 3 | Resultados | 45 |
| 3.1 | Caracterización de los biosorbentes | 45 |
| 3.1.1 | Propiedades físicas | 45 |
| 3.1.2 | Propiedades químicas | 47 |
| 3.2 | Determinación cuantitativa de CFX..... | 52 |
| 3.2.1 | Curvas de calibración | 52 |
| 3.3 | Biosorción en discontinuo | 54 |
| 3.3.1 | Experimentos de biosorción..... | 54 |
| 3.3.2 | Factores que afectan la biosorción | 54 |
| 3.4 | Estudios cinéticos | 58 |
| 3.4.1 | Pseudo-Primer Orden..... | 58 |
| 3.4.2 | Pseudo-Segundo Orden | 60 |
| 3.5 | Modelos de equilibrio de biosorción | 62 |
| 3.5.1 | Isotermas de biosorción..... | 62 |
| 4 | Conclusiones..... | 68 |



| | | |
|---|-----------------------|----|
| 5 | Recomendaciones | 69 |
| 6 | Bibliografía | 70 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Humedad del bagazo de caña..... | 45 |
| Tabla 2 Humedad de la mazorca de maíz | 45 |
| Tabla 3 Densidad real del bagazo de caña y mazorca de maíz | 46 |
| Tabla 4 Densidad aparente del bagazo de caña y la mazorca de maíz | 46 |
| Tabla 5 Porosidad del bagazo de caña y mazorca de maíz | 46 |
| Tabla 6 Valores para la obtención del punto de carga cero del bagazo de caña..... | 47 |
| Tabla 7 Valores para la obtención del punto de carga cero de la mazorca de maíz..... | 47 |
| Tabla 8 Grupos ácidos y básicos bagazo de caña | 49 |
| Tabla 9 Grupos ácidos y básicos mazorca de maíz..... | 50 |
| Tabla 10 Análisis de grupos funcionales del bagazo | 51 |
| Tabla 11 Análisis de grupos funcionales de la mazorca de maíz..... | 52 |
| Tabla 12 Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich para la biosorción de CFX en bagazo de caña | 64 |
| Tabla 13 Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich para la biosorción de CFX en mazorca de maíz | 66 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 Posibles rutas de los antibióticos en el Medio Ambiente | 20 |
| Figura 2 Estructura química de la ciprofloxacina | 20 |
| Figura 3 Selección del bagazo de caña | 28 |
| Figura 4 Lavado del bagazo de caña..... | 28 |
| Figura 5 Secado del Bagazo de caña en la estufa y al sol..... | 29 |
| Figura 6 Proceso de molido del bagazo de caña | 29 |
| Figura 7 Proceso de tamizado y clasificado del bagazo de caña..... | 30 |
| Figura 8 Obtención de la mazorca de maíz | 30 |
| Figura 9 Lavado de la mazorca de maíz..... | 31 |
| Figura 10 Secado de la mazorca de maíz en la estufa y al sol..... | 31 |
| Figura 11 Proceso de molido de la mazorca de maíz | 32 |
| Figura 12 Proceso de tamizado y clasificado de la mazorca de maíz..... | 32 |
| Figura 13 Determinación de la densidad real de los biosorbentes..... | 34 |
| Figura 14 Determinación del punto de carga cero..... | 35 |
| Figura 15 Determinación de los grupos ácidos y básicos..... | 38 |
| Figura 16 Construcción de las curvas de calibración..... | 39 |
| Figura 17 Punto de carga cero del bagazo de caña y de la mazorca de maíz | 47 |
| Figura 18 Sitios ácidos bagazo de caña | 48 |
| Figura 19 Sitios básicos bagazo de caña..... | 49 |
| Figura 20 Sitios ácidos mazorca de maíz..... | 49 |
| Figura 21 Sitios básicos mazorca de maíz | 50 |
| Figura 22 Espectrofotometría del bagazo de caña..... | 50 |
| Figura 23 Espectrofotometría de la mazorca de maíz | 51 |
| Figura 24 Espectrofotometría de ciprofloxacina..... | 52 |
| Figura 25 Curva de calibración pH4..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 Curva de calibración pH6..... | 53 |
| Figura 27 Curva de calibración pH7..... | 54 |
| Figura 28 Efecto de la dosificación del biosorbente | 55 |
| Figura 29 Influencias del pH de la solución | 55 |
| Figura 30 Efecto del tiempo de contacto - Bagazo de caña | 56 |
| Figura 31 Efecto del tiempo de contacto - Mazorca de maíz..... | 56 |
| Figura 32 Efecto de la concentración de CFX | 57 |
| Figura 33 Pseudo Primer Orden - Bagazo de caña | 58 |
| Figura 34 Comparación Teórico-Experimental Pseudo Primer Orden – Bagazo de caña | 58 |
| Figura 35 Pseudo Primer Orden - Mazorca de maíz..... | 59 |
| Figura 36 Comparación Teórico-Experimental Pseudo-Primer orden – Mazorca de maíz..... | 59 |
| Figura 37 Pseudo-Segundo Orden - Bagazo de caña..... | 60 |
| Figura 38 Comparación Teórico-Experimental Pseudo Segundo Orden - Bagazo de caña..... | 60 |
| Figura 39 Pseudo Segundo Orden - Mazorca de maíz | 61 |
| Figura 40 Comparación Teórico-Experimental Pseudo Segundo Orden - Mazorca de maíz | 61 |
| Figura 41 Isotermas de adsorción de CFX en bagazo de caña | 62 |
| Figura 42 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con bagazo de caña a 25°C | 62 |
| Figura 43 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con bagazo de caña a 30°C | 63 |
| Figura 44 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con bagazo de caña a 40°C | 63 |
| Figura 45 Isotermas de biosorción de CFX en mazorca de maíz | 64 |
| Figura 46 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con mazorca de maíz a 25°C | 65 |
| Figura 47 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con mazorca de maíz a 30°C | 65 |
| Figura 48 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con mazorca de maíz a 40°C | 66 |

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Vanessa Fabiola Coronel Iñiguez en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “BIOSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA CON BAGAZO DE CAÑA Y MAZORCA DE MAÍZ EN TANQUE AGITADO”, de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 22 de diciembre del 2017



Vanessa Fabiola Coronel Iñiguez

C.I: 010505710-3

Cláusula de Propiedad Intelectual

Vanessa Fabiola Coronel Iñiguez, autora del trabajo de titulación "BIOSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA CON BAGAZO DE CAÑA Y MAZORCA DE MAÍZ EN TANQUE AGITADO", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 22 de diciembre del 2017



Vanessa Fabiola Coronel Iñiguez

C.I: 010505710-3

Dedicatoria

A:

Dios, por guiarme siempre, por darme la oportunidad de fortalecer mi carácter en cada decisión tomada, por iluminar mi mente, por haberme permitido conocer a muchas personas que han sido mi guía y mi soporte en el desarrollo de este estudio.

Mi madre Fabiola, por cada palabra de aliento en los momentos difíciles, por su amor, por su apoyo incondicional y por haber creído en mí siempre, todo lo que soy te lo debo a ti.

Mi padre Nelson, por demostrarme que con perseverancia se puede alcanzar el éxito, por su preocupación, por su infinito amor y por ser el mejor padre del mundo.

Mis hermanos, Esteban, Kimberly, Joseline e Ismael, por inspirarme y motivarme a ser cada día mejor, mi cariño por ustedes es el más grande que puede existir.

Mi difunto abuelo Francisco, por enseñarme el valor de la vida y lo frágil que es, por ser firme y valiente.

Mis demás familiares, abuelos, tías, tío y primos, por quererme de la manera que lo hacen, por su ayuda en cada momento de dificultad, los llevo en un lugar muy especial de mi corazón.

Mis amigas, por sus consejos y compañía, ustedes siempre supieron cómo y cuándo apoyarme para la mejor ejecución de este proyecto.

Agradecimientos

A todos quienes conforman el Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, ya que con sus consejos, enseñanzas y profesionalismo me condujeron a desarrollar el presente estudio.

A la Dra. Ma. Fernanda Uguña, directora de este trabajo, quien con una palabra de aliento supo guiarme y apoyarme para ser siempre mejor.

A la Ing. Carola Jerves, tutora del presente trabajo, quien con sus enseñanzas contribuyo de manera muy significativa para el correcto desarrollo del mismo.

A la Dra. Mayra Vera, quien supo despejar cualquier duda que surgió en el desarrollo de este estudio.

Al Ing. Daniel Bermejo por su paciencia, consejos y su incondicional ayuda en todo momento, si ello no hubiera sido posible el desarrollo del presente estudio.

A la Ing. Diana Brazales, quien con su guía y sabiduría supo orientarme de la mejor manera.

Por último, a todos quienes con un granito de arena, es decir una palabra, un consejo o una sabia enseñanza supieron encaminarme por el mejor senderó.

Introducción

Los contaminantes emergentes son una creciente amenaza para la flora y fauna de todo el mundo, esto debido a que diariamente son introducidos mediante aguas residuales al ambiente; en las plantas de tratamiento no existe aún un proceso adecuado para la eliminación o remoción efectiva de este tipo de contaminantes del agua, por lo cual se está llevando a cabo varios estudios con el fin de encontrar dicho tratamiento (Bouyarmane et al., 2015) (Z. Zhang, Hibberd, & Zhou, 2007).

La eliminación efectiva de contaminantes emergentes, tales como productos químicos que alteran el sistema endocrino, compuestos farmacéuticamente activos, productos de cuidado personal y retardadores de llama es un objetivo deseable en el tratamiento del agua, especialmente de aguas residuales (Rossner, Snyder, & Knappe, 2009).

En Brasil se llevó a cabo en el año 2013 un estudio de la presencia de varios fármacos en 13 distintos suelos de ese país, ya que la producción animal es una actividad económica líder en el mismo, en este estudio se determinó que la presencia de ciprofloxacina fue muy alta, mientras que el sulfametoxazol vario de baja a alta (Marques et al., 2013).

La prescripción de fluoroquinolona, grupo activo al que pertenece la ciprofloxacina, en los Estados Unidos en los años de 1995 al 2002 fue elevada, lo que conlleva a que exista una contaminación sustancial del agua con estos fármacos (Linder, Huang, Steinman, Gonzales, & Stafford, 2005).

El fármaco ciprofloxacina es un antibacteriano fluoroquinolónico ampliamente utilizados en medicina humana y veterinaria y forma parte de los contaminantes emergentes, es por eso que está siendo estudiado a profundidad, para ello se ha realizado varios estudio sobre este, como adsorción de ciprofloxacina mediante el empleo de partículas supermagneticas en el cual se determinó que cuando la concentración de ciprofloxacina es muy baja se puede afectar el proceso de adsorción (Taylor, Hongsawat, Prarat, & Ngamcharussrivichai, 2014).

Se han estudiado varios métodos para la eliminación de ciprofloxacina, que consisten en la biotransformación, inhibición, además de la biosorción en condiciones aerobias, lo que dieron como resultado un bajo grado de biotransformación del fármaco estudiado (Liu, Sun, Pavlostathis, Zhou, & Zhang, 2013) (H. Li, Zhang, Han, & Xing, 2014).

Estudios previos han determinado que la adsorción y biosorción son los métodos más adecuados y menos costosos cuando se requiere eliminar ciprofloxacina de aguas contaminadas (Y. Wu et al., 2017) (Babić, Periša, & Škorić, 2013) (Lu Wang, Qiang, Li, & Ben, 2016).

La presencia de ciprofloxacina en el agua residual ha sido estudiada de manera cautelosa conociendo que es de importancia enfocarse en su remoción, para ello existen muchos adsorbentes o biosorbentes que pueden emplearse (Hom-díaz, Norvill, Blánquez, Vicent, & Guieysse, 2017)

Para el estudio de la biosorción de ciprofloxacina es necesario analizar varios parámetros como la concentración del fármaco, pH de la solución, tiempo de contacto y dosificación o cantidad de biosorbente; además de realizar estudios cinéticos y termodinámicos.(Shchukarev & Hanna, 2015) (Navarro-arzate et al., 2015).

Problemática y Justificación

En años recientes se ha dado realce a la presencia de los contaminantes emergentes en aguas residuales, por ello es necesario buscar alternativas para la eliminación o mitigación de los mismos, siendo este el caso de la ciprofloxacina, debido a que causa daños al ambiente como bioacumulación del mismo en distintas especies acuáticas, la contaminación del agua y su persistencia en cualquier organismo vivo. La insuficiencia de información sobre cómo reducir la presencia de contaminantes emergentes producidos por la industria farmacéutica en aguas residuales, ha provocado que se realicen varias investigaciones para la obtención de información relevante sobre cómo reducir o eliminar la presencia de los mismo en el ambiente, específicamente en el componente agua.

En el presente trabajo se realizara la remoción de la ciprofloxacina utilizando el bagazo de caña y la mazorca de maíz con el proceso de biosorción en tanque agitado.

Objetivos

General

- Determinar el porcentaje de adsorción de ciprofloxacina, por los biosorbentes bagazo de caña y mazorca de maíz mediante tanque agitado.

Específicos

- Preparar los biosorbentes, bagazo de caña y mazorca de maíz para la determinación de las propiedades físico-químicas.
- Cuantificar, evaluar y determinar los valores de ciprofloxacina presentes en el bagazo de caña y la mazorca de maíz.
- Simular el proceso de biosorción a escala de laboratorio en tanque agitado para estudiar el efecto de los parámetros que afectan el proceso, tales como efecto del pH de la solución, tiempo de contacto, dosificación y concentración del fármaco.
- Realizar estudios cinéticos y termodinámicos.
- Identificar los posibles efectos toxicológicos que tiene en las especies la biosorción de ciprofloxacina.

CAPÍTULO I

1 Marco Teórico

1.1 Antecedentes

Contaminantes emergentes (CE), término generalmente utilizado para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración (Janet et al., 2012). En la actualidad están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un importante impacto ecológico. Una de las características más llamativas de estos contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación o remoción se pueden compensar e incluso superar por su continua introducción en el ambiente (Ramos Alvarino, 2006).

Se considera que la principal fuente de introducción de estos contaminantes al ambiente es mediante el vertido de efluentes domésticos, de industrias químico-farmacéuticas y de hospitales al alcantarillado, formando parte de las aguas residuales posteriormente procesadas en las plantas de tratamiento convencionales. Estas plantas no cuentan aún con un diseño para la eliminación de estos contaminantes, siendo esto motivo de preocupación científica y política para las entidades ambientales reguladoras (Quesada Peñate, 2009)

Como un ejemplo comun de contaminante emergente farmaceutico, tenemos las fluoroquinolonas, estas son potentes antibióticos utilizados en medicina humana y veterinaria. La presencia de fluoroquinolonas en el medio ambiente puede convertirse en una grave amenaza para el ecosistema y la salud humana debido a que existe un alto consumo de las mismas alrededor del mundo, dado que en 1998 se produjeron aproximadamente 120 toneladas. No se conoce a ciencia cierta las consecuencias o efectos que puede causar las fluoroquinolonas en el medio ambiente, sin embargo de lo que si se tiene conocimiento es que son tóxicas para las plantas y los organismos acuático (Maria et al., 2014).

Según un articulo de contaminacion ambiental por fluoroquinolonas (2014), destaca que alrededor del 85% de las fluoroquilononas son removidas mediante los tratamientos convencionales que se les da a las aguas residuales, pero la fraccion que es removida de las aguas es depositada y acumulada en los lodos de estas aguas, estos lodos muchas veces son utilizados como fertilizantes lo que provoca una entrada adicional de este contaminante al medio ambiente (Maria et al., 2014).

La presencia y difícil eliminación de contaminantes emergentes como las fluoroquinolonas, en este caso la ciprofloxacina (CFX) es motivo suficiente para llevar a cabo una investigación sobre posibles métodos para contrarrestar la presencia de

este tipo de contaminación en el medio ambiente, dado que la ciprofloxacina no es fácilmente biodegradable (S. Wu et al., 2013) (Tan, Guo, Gu, & Gu, 2015).

1.2 Contaminantes emergentes

Es todo contaminante desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de estos. La detección de contaminantes emergentes en el medio ha sido posible gracias al desarrollo de nuevas técnicas. Existen varios contaminantes emergentes presentes en el agua como fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso y productos de cuidado e higiene personal (Janet et al., 2012).

1.2.1 Tipos de contaminantes emergentes en el agua

1.2.1.1 Pesticidas

En un estudio realizado en Colombia se define pesticida a toda sustancia o mezcla de sustancias enfocadas a eliminar, disminuir o repeler las plagas generalmente de los cultivos. En los últimos tiempos la preocupación no va centrada en sí, en este tipo de compuesto sino más bien en los metabolitos generados a partir de la misma, anteriormente estos habían sido dejados de lado, pero ahora se los estudia con mayor detenimiento, debido a que varios estudios realizados en Reino Unido han demostrado que los metabolitos de pesticidas se encuentran cada vez con mayor intensidad en aguas subterráneas en mayores concentraciones que los compuestos propiamente dichos (Janet et al., 2012).

1.2.1.2 Fármacos

Generalidades

Años atrás los productos farmacéuticos no eran considerados contaminantes, ya que se desconocía que tienen características de acumulación. Fue en los años noventa que se comenzó con la cuantificación e identificación de estos en aguas residuales. En publicaciones recientes, se reporta que países como España, Italia, Alemania, Canadá, Brasil, Grecia y Francia se dan descargas al agua de aproximadamente 500 toneladas de analgésicos por año (Jiménez, 2011).

En el componente agua, ha sido reconocido como una preocupación la presencia de fármacos. Las principales vías de aparición de estos compuestos en el medio ambiente son a través de la excreción humana, la eliminación de fármacos no utilizados o caducados, así como por el uso agrícola. Estos residuos farmacéuticos son transportados al ciclo del agua por diferentes rutas: las plantas de tratamiento de aguas residuales actúan como una puerta de entrada de estos productos a los cuerpos de agua, porque muchos de estos compuestos no son retenidos en sus procesos (Gonzalez & Petrovic, 2003).

Metabolismo

Los fármacos son considerados compuestos xenobioticos, dado que estos son creados o sintetizados por los seres humanos, por ende la transformación de estos en subproductos para la eliminación mediante los sistemas enzimáticos es complicada, entonces son expuestos a reacciones de oxidorreducción e hidrólisis, y consecutivamente son conjugados para aumentar la solubilidad facilitando así su excreción (Jiménez, 2011).

Distribucion en el ambiente

En su mayoría los fármacos son ácidos y bases débiles, por consiguiente su distribucion depende del pH del medio y la constante de acidez. Lo anterior da como resultado que la bilis de varios peces, dado su naturaleza lipofílica, establece una buena matriz para el análisis y biomagnificación de fármacos en ecosistemas acuáticos (Rivera-utrilla, Sánchez-polo, Ferro-garcía, & Prados-joya, 2013)

Fármacos más usados

Analgésicos

Los analgésicos son considerados los fármacos de mayor automedicación alrededor del mundo, por ende son encontrados en aguas residuales, dado el masivo consumo y el creciente nivel poblacional y como ejemplo claro de este tipo de fármaco tenemos al diclofenaco e ibuprofeno (Janet et al., 2012)

Antihipertensivos

Considerando que la hipertensión arterial es la enfermedad cardiovascular más común en el mundo, hay un gran consumo de este tipo de fármaco, lo que conlleva a que las concentraciones de los antihipertensivos en las aguas residuales en general, sean considerables (Janet et al., 2012)

Antibióticos

Los antibióticos son compuestos tanto naturales como sintéticos, los que son capaces de inhibir el crecimiento microbiano o matar directamente bacterias u hongos (W. Li, Shi, Gao, Liu, & Cai, 2013).

Son fármacos de amplio uso a nivel mundial; su efecto contra microorganismos patógenos en animales y humanos, así como su uso para la preservación de alimentos, ha provocado el incrementado de su producción y consumo, permitiendo grandes descargas sobre los cuerpos de agua con manifestaciones de resistencia microbiana (Tejada, Quiñones, & Peña, 2014).

Existen varias rutas de introducción de antibioticos en el medio ambiente, lo cual esta explicado en la Figura 1.

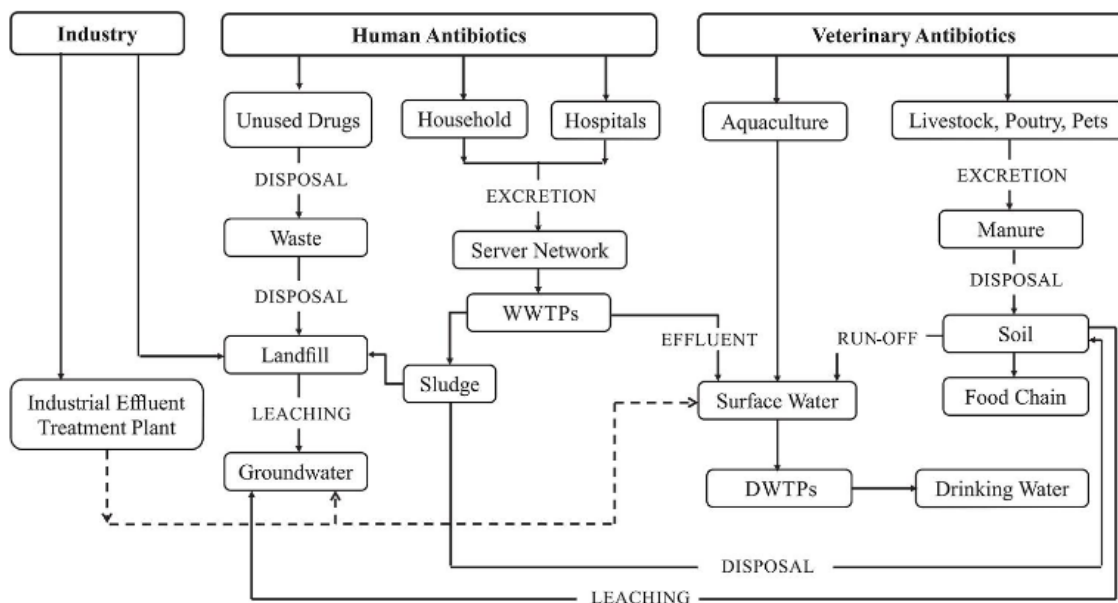


Figura 1 Posibles rutas de los antibióticos en el Medio Ambiente

Fuente: (Maria et al., 2014)

La creciente resistencia antimicrobiana a varios medicamentos en los últimos años llevó al uso de fluoroquinolonas como la primera opción para el tratamiento empírico de algunas enfermedades. Las fluoroquinolonas, clase antibiótica a la que pertenece la ciprofloxacina, son antibióticos sintéticos que actúan sobre enzimas que son esenciales cuando existe viabilidad bacteriana (REIS et al., 2016).

Ciprofloxacina

El ciprofloxacino o ciprofloxacina pertenece a un grupo de agentes antibacterianos que se usa para tratar o prevenir variadas infecciones bacterianas (El-shafey, Al-lawati, & Al-sumri, 2012).

La ciprofloxacina (CFX) pertenece al grupo de las quinolonas con flúor en la posición 6 del anillo de naftiridina. En la Ilustración 2 se muestran las estructuras químicas de la ciprofloxacina. Los datos publicados sobre la estructura y la actividad muestran que el átomo de flúor ayuda a ampliar su espectro de actividad frente a patógenos gramnegativos y grampositivos (Kassab, Singh, Kedor-hackmam, Inês, & Miritello, 2005) (Taylor, Genç, & Dogan, 2013).

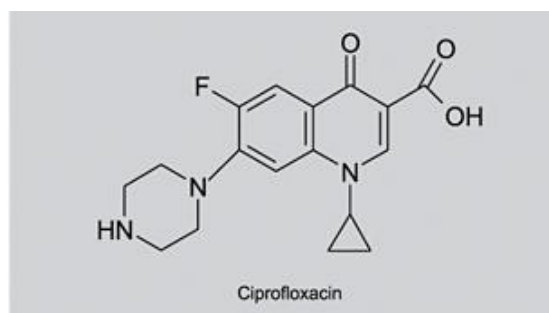


Figura 2 Estructura química de la ciprofloxacina

Fuente: (Kassab et al., 2005)

Las fluoroquinolonas son una familia de compuestos antibacterianos sintéticos de amplio espectro, usados en una variedad de aplicaciones humanas y veterinarias. Han ganado popularidad considerable desde su introducción en la década de 1980. Dentro de Europa, el antibiótico de quinolona más prescrito es la CFX (Doorslaer, Demeestere, Heynderickx, Langenhove, & Dewulf, 2011)

Características especiales de la ciprofloxacina

La ciprofloxacina es un bactericida rápido, admite tanto formulaciones orales como parenterales y se absorbe muy bien, alcanzando concentraciones terapéuticas en muchos tejidos; es utilizado actualmente en terapéutica sistémica de varias enfermedades infecciosas (Girardi et al., 2011).

Este medicamento posee una solubilidad baja a pH fisiológico, entonces la preparación de las diversas formas del mismo tales como líquidas, inyectables y oftálmicos requieren de un pH 4,4-4,5 (Farm, Fallati, Ahumada, & Manzo, 1994).

Metabolismo

Medicamentos como la ciprofloxacina son especialmente eliminados por el metabolismo hepático y la excreción renal. Comúnmente se metabolizan de forma parcial en el hígado y se excretan en la bilis y la orina que contienen una alta concentración de fármaco activo (Gad-allah, Ali, & Badawy, 2011).

El porcentaje de ciprofloxacina que es eliminado en la orina es 65%, mientras que el porcentaje excretado en las heces es 25% (Maria et al., 2014).

Efectos en el ambiente

Las fluoroquinolonas grupo al cual pertenece la ciprofloxacina, son consideradas con una toxicidad alta para las bacterias, en caso de las algas y las plantas se consideran simplemente como tóxicas y para los peces y crustáceos son consideradas como peligrosas (Gad-allah et al., 2011).

En un estudio sobre la fotodegradación de ciprofloxacina, se identificaron subproductos primarios, además se evaluó su biodegradabilidad y toxicidad. Los foto-productos se obtuvieron por irradiación con una lámpara de arco de mercurio de presión media. La ciprofloxacina no mostró efectos contra *Vibrio fisheri* en concentraciones de hasta 300 µg/L. La actividad antimicrobiana contra las bacterias todavía estaba presente, por lo tanto, la toxicidad total de ciprofloxacina restante y los foto-productos formados se había reducido, es decir, la toxicidad de los foto-productos probablemente no era mayor que la de la propia ciprofloxacina (Vasconcelos, Henriques, König, Martins, & Kümmerer, 2009).

Efectos en la salud

Varios antibióticos veterinarios se transfieren del suelo a las plantas, además los residuos de antibióticos suelen estar presentes en el estiércol que se adiciona en el suelo y permanece en el mismo durante algún tiempo, generalmente meses. Estos

comúnmente son absorbidos por verduras, como un ejemplo de ello tenemos las raíces de las zanahorias (tubérculos), papas, hojas de lechuga, cebollas, entre otros; sin embargo cuando los antibióticos veterinarios tienen valores muy bajos de ingesta diaria aceptable, la exposición puede ser importante, también cuando pueden causar efectos sutiles durante períodos prolongados o cuando la exposición ocurre a través de varias vías a la vez (Maria et al., 2014).

1.3 Espectroscopia UV

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar determinados grupos funcionales de las moléculas, también para determinar el contenido y fuerza de cierta sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de componentes (Navarro & Hernández, 2014).

La espectroscopia UV usa la radiación del espectro electromagnético teniendo este una longitud de onda comprendida entre 100 y los 800 nm y el efecto sobre la materia orgánica es que se producen transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia estudiada (Janis, Francesca, Nicolette, Azzopardi, & Laferla, 2015).

1.4 Adsorción

La adsorción no es más que la acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Se distingue entre adsorción física o fisisorción y la adsorción de tipo químico o quimisorción; en la adsorción física, la velocidad del proceso global está controlada por las etapas de transferencia de materia, ya que la retención es casi instantánea porque únicamente depende de la frecuencia de colisión y de la orientación de las moléculas. En cambio, si la adsorción es de tipo químico, lo cual implica la formación de enlaces, la etapa de la reacción química puede ser lenta y llegar a controlar el proceso (Taylor, Wu, et al., 2014).

1.5 Biosorción

Existen procesos comunes para el tratamiento de los efluentes industriales o domésticos, los que son fundamentalmente biológicos, siempre y cuando no haya otros elementos en el agua que puedan ser inhibidores de dichos tratamientos, estos pueden ser eliminados mediante varios métodos como cambio iónico, osmosis inversa y electrodiálisis (Rivera-utrilla et al., 2013).

La biosorción ha sido considerada una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas residuales, debido a su alto rendimiento, bajo costo y buen porcentaje de remoción (Regina & Ferreira, 2014).

Un estudio reciente realizado por Wu, Li, Zhao, Du, Wang, Xia & Xia (2014), demostró que el proceso de biosorción es eficiente cuando se requiere eliminar ciprofloxacina de aguas residuales con la ayuda de enteromorpha prolifer, ya que la remoción fue

culminada a un pH 10, con un tiempo de contacto de 1h, para este caso (Taylor, Wu, et al., 2014).

1.5.1 Definición de biosorción

La biosorción es un término que describe la remoción de contaminantes de soluciones acuosas por medio de la utilización de biomasa no vivas. El mecanismo de remoción en el proceso de biosorción no es controlado por el metabolismo, sino principalmente por la adsorción superficial. La absorción o acumulación de sustancias químicas por la biomasa microbiana se ha denominado biosorción (Muñoz Torres, 2007)

1.5.2 Ventajas

- Bajo costo
- Alta eficiencia
- Minimización de los lodos tanto biológicos como químicos
- No requiere la adición de nutrientes (Villanueva, 2007)

1.5.3 Desventajas

- Algunas biomasa necesitan un tratamiento previo
- Ciertas biomasa están limitadas por su inestabilidad química
- Se debe establecer los rangos óptimos para la utilización de la biomasa (Selatnia, Bakhti, Madani, Kertous, & Mansouri, 2004)

1.5.4 Mecanismos

El mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente según lo descrito en la definición de biosorción, es decir, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los contaminantes emergentes requiere de la activación metabólica de un organismo vivo (Villanueva, 2007).

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies que se requiere remover. La interacción entre la fase sólida y líquida continua hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (Muñoz Torres, 2007).

1.6 Determinación cuantitativa de CFX

Un procedimiento analítico muy utilizado en análisis cuantitativo es la construcción de una curva de calibración (Taylor, Maheshwari, Vyas, & Sharma, 2013).

1.6.1 Curva de calibración

Esta es la representación gráfica de una señal medida en función de la concentración a la que se encuentra un analito en este caso ciprofloxacina (Dosal & Villanueva, 2008).

Para la calibración analítica, es necesario realizarla con la ayuda de un modelo de línea recta, mismo que se basa en encontrar la recta de calibrado que mejor ajuste a una serie de puntos experimentales; cada uno de los puntos se encuentra determinado por

una variable “x”, que para este estudio será la concentración de ciprofloxacina y una variable “y” generalmente es la respuesta instrumental. La recta de calibrado se encuentra definida por una ordenada al origen (b) y una pendiente (m), basada en la ecuación $y = mx + b$ (Q. Wu, Li, Hong, Yin, & Tie, 2010).

1.7 Biosorción en discontinuo

Este proceso permite determinar la influencia ejercida por diversos parámetros sobre el medicamento estudiado, siendo estos el pH de la solución, la dosificación del biosorbente y el tiempo de contacto. Al momento de trabajar por cargas es necesario tener en cuenta que cada etapa requiere el contacto íntimo entre dos fases insolubles durante el tiempo suficiente para tener una aproximación considerable hacia el equilibrio, contacto que va seguido de la separación física de las fases. Es así que se trabaja en tanques, que contienen la disolución a tratar y el adsorbente en la temperatura adecuada o requerida. Se pueden colocar tantos tanques como sean necesarios para optimizar el proceso; lo más habitual es que estos tanques funcionen en contracorriente, y suelen funcionar con agitación, ya sea mecánica o por burbujeo (Cruz, Carlos, Costa, & Assumpc, 2004).

1.7.1 Experimentos de biosorción

Existen varios métodos que son útiles cuando se requiere eliminar ciprofloxacina de aguas residuales, tales como degradación fotocatalítica, oxidación, ozonación, separación, naofiltración y biosorción. La biosorción se considera como la técnica más prometedora a la hora de eliminar este tipo de contaminantes, debido a la simplicidad de diseño que posee, fácil operación y bajos costos (S. Wu et al., 2013).

1.7.2 Factores que afectan la biosorción

Muchos factores pueden afectar la biosorción, donde el tipo y naturaleza de la biomasa son de suma importancia, también influyen los tratamientos previos (físicos o químicos) que se le aplican al biosorbente. La relación superficie volumen de la biomasa utilizada es un factor determinante en la eficiencia de captación del sorbato. La cantidad de adsorbente utilizado, la concentración del sorbato, el pH y la temperatura a que se produce la reacción, son factores que deben ser evaluados para determinar las condiciones óptimas del proceso. Cuando se utilizan células vivas como adsorbentes, la provisión de nutrientes, y las condiciones de crecimiento y viabilidad celular son esenciales (Volesky, 2003).

Los principales factores que interviene en el proceso de biosorción de ciprofloxacina son el efecto del pH de la solución, el efecto de la dosificación del biosorbente y el efecto del tiempo de contacto (Taylor, Wu, et al., 2014).

1.7.2.1 Efecto de la Dosificación del biosorbente

La dosificación se comporta de forma muy variada dependiendo del compuesto con el que se esté trabajando, reportando valores variados según se aumente o disminuya.

En determinados casos se puede obtener una mayor absorción cuando se aumenta la dosis de biosorbente, lo cual puede atribuirse a un aumento en el número de sitios de adsorción disponibles en los biosorbentes.(Kassab et al., 2005).

1.7.2.2 Efecto del pH de la solución

La solubilidad de ciprofloxacina varía según el pH al que se encuentre, es decir cuando se encuentra a pH ácidos 3-4 la solubilidad es alta, mientras que si se encuentra a pH neutro, esta disminuye (Farm et al., 1994).

El pH de la solución debe considerarse siempre tomando en cuenta el valor del punto de carga cero de los biosorbentes y el pH de la solución estudiada en posición de contaminante, que en este caso sería el pka de la ciprofloxacina, para que el proceso esté en las mejores condiciones.

1.7.2.3 Efecto del tiempo de contacto

El tiempo que se encuentre en contacto el contaminante y el biosorbente es determinante, debido a que este puede variar, esto respecto a que en un tiempo corto, dependiendo del biosorbente, se puede tener una buena remoción o por el contrario se requiera de varias horas para lograr una remoción significativa. (Ferreira et al., 2016).

1.7.2.4 Efecto de la concentración

En estudios previos donde se analizó el comportamiento de la concentración inicial de una sustancia frente a un biosorbente como en el "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam- activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith : Kinetics and equilibrium studies", en el cual se estudia el comportamiento del bagazo de caña frente a un metal se destaca que la concentración inicial de la sustancia en estudio no es relevante, ya que los factores con mayor importancia son la dosificación del biosorbente, el pH de la solución y principalmente el tiempo de contacto (Krishnan & Anirudhan, 2003).

1.8 Estudio cinético

La cinética de adsorción se relaciona de manera directa con la eficiencia de la adsorción, para lo cual los modelos más utilizados son el pseudo-primer orden y el pseudo-segundo.(C. Zhang, Qiao, Zhao, & Wang, 2011)

1.8.1 Pseudo-Primer Orden

El modelo pseudo-primer orden considera que la tasa de ocupación de sitios de adsorción es proporcional al número de sitios desocupados (Cruz, Carlos, Costa, & Assumpc, 2004).

1.8.2 Pseudo-Segundo Orden

El segundo modelo está basado en el hecho de que existe un desplazamiento de los iones de los sitios de biosorción, si se da este proceso se puede considerarse como una reacción de pseudo-segundo orden (Peng, Hu, Huang, Wang, & Dai, 2016)

1.9 Modelos de equilibrio de biosorción

Los mecanismos más importantes en los procesos de biosorción son la adsorción física e intercambio iónico donde los cationes presentes inicialmente en los sitios de unión de la biomasa, se intercambian con aquellos que se encuentran en solución, luego el contaminante emergente (fármaco) puede ser adsorbido o precipitado sobre la superficie de la biomasa (X. Li et al., 2015).

Los modelos de Freundlich y Langmuir son los más aplicados en biosorción, debido a su sencillez, capacidad predictiva y capacidad de ajuste. Freundlich supone que adsorbe una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente pudiendo establecerse interacciones adyacentes entre las moléculas que están adsorbidas y una distribución heterogénea de los sitios de adsorción debido a la diversidad de los sitios de unión. Mientras que Langmuir, supone una monocapa de adsorción con distribución homogénea tanto de los sitios de adsorción, como de las energías de adsorción sin interacción entre las moléculas adsorbidas. El modelo BET describe la adsorción multicapa en la superficie de adsorbente y asume que las isotermas de Langmuir se aplican en cada una de ellas (Kassab et al., 2005).

1.10 Biosorbente

Se pueden distinguir, según su origen, dos tipos de biosorbentes:

1.10.1 Biomasa microbial

Este tipo de biomasa hace referencia a algas, bacterias, hongos y levadura, los cuales son fácilmente disponibles y están en grandes cantidades en la naturaleza.

1.10.2 Residuos vegetales

Son procedentes de procesos industriales o agrícolas, los que cuentan con un alto contenido de humedad, celulosa, sólidos insolubles, entre otros; lo cual ayuda a que sean seleccionados para procesos de sorción de diversos contaminantes (Volesky, 2003).

1.10.3 Características de los biosorbentes

1.10.3.1 Propiedades físicas

Humedad

El contenido de agua o humedad que posee una partícula es de gran importancia para llevar a cabo cualquier estudio, ya que la humedad cambia dependiendo de la biomasa, dependiendo del proceso tiene una influencia variante al momento de usarla, en el caso de la biosorción esta propiedad tiene una influencia baja, pero al

momento de usar una biomasa para generar energía mediante la combustión esta característica es determinante para el proceso (Y. Zhang, Ghaly, & Li, 2012).

Porosidad

Cuando se posee partículas agrupadas que conforman un volumen determinado es preciso conocer el volumen real ocupado por las partículas y el volumen de aire que posee, para ello se determina la porosidad de la muestra (Rueda et al., 2016).

1.10.3.2 *Propiedades químicas*

Punto de carga cero

El punto de carga cero es una característica importante de los materiales absorbentes que nos sirve para determinar el valor del pH en donde los sitios positivos y negativos son neutros, sirve como punto de referencia para el análisis de varios parámetros (Cardoza, Knapp, Larive, Belden, & Lydy, 2004) (Taylor, Mushtaq, et al., 2014).

Sitios ácidos y básicos – Método de Boehm

El proceso de obtención de sitios ácidos y básicos se llevó a cabo en base al Método de Boehm, el que se ha utilizado como método químico para identificar grupos de superficie de oxígeno sobre materiales de carbono. El principio en el que se basa la titulación de Boehm, es que los grupos de oxígeno en las superficies de carbono tienen diferente acidez y pueden ser neutralizados por bases de diferentes resistencias. La diferencia obtenida entre la captación de las bases puede ser utilizada para identificar y cuantificar los tipos de grupos (ácidos y básicos) de superficie presentes en una muestra (Goertzen, Thériault, Oickle, Tarasuk, & Andreas, 2010).

Espectroscopia de infrarrojos

La espectroscopia molecular es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), la interacción será de diferente naturaleza. Esta técnica consiste en que la molécula al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Como las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía este proceso puede ser observado específicamente en el caso de muestras gaseosas, entonces en nuestro caso de estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

CAPÍTULO II

2 Materiales y métodos

2.1 Biosorbentes

2.1.1 Preparación

2.1.1.1 *Bagazo de caña*

Selección

Este proceso se llevó acabo en una zona determinada de yunguilla en donde su principal actividad productiva es obtener “guarapo” a partir de la caña de azúcar; la selección de este se ejecutó tomando en cuenta el estado de los residuos de la caña, siendo escogidos los que se encontraban en las mejores condiciones.



Figura 3 Selección del bagazo de caña
Fuente: Autor

Lavado

Para el lavado del bagazo fue necesario extraer solamente la pulpa del mismo, esta pulpa fue lavada muchas veces para así remover principalmente azúcares propios de la biomasa, además de pigmento y otros compuestos que son fácilmente desprendidos cuando se utiliza un solvente en este caso agua.



Figura 4 Lavado del bagazo de caña
Fuente: Autor

Secado

Una vez lavada la pulpa del bagazo se procedió a secarla para eliminar la humedad existente en la misma, para lo cual se expuso al sol, además fue sometida a temperaturas elevadas durante 24 horas en la estufa desecador marca Quincy Lab Inc, modelo 20AF Lab Over para que se elimine la humedad restante.



Figura 5 Secado del Bagazo de caña en la estufa y al sol
Fuente: Autor

Molido

Mediante la utilización de un molino marca Retsch, se redujo el tamaño de partícula del bagazo para trabajar con el mismo.



Figura 6 Proceso de molido del bagazo de caña
Fuente: Autor

Tamizado

Para ejecutar el tamizado fue necesario contar con dos tamices correspondientes al N° 020 y 028, para de esta forma contar con la clasificación del bagazo en 3 diámetros de partícula, detallándose los mismos, ϕ de partícula <0.594 mm concerniente a la fracción fina, el ϕ de partícula >0.594 mm y <0.85 mm fracción media y la fracción gruesa posee un ϕ de partícula >0.85 mm.



Figura 7 Proceso de tamizado y clasificado del bagazo de caña

Fuente: Autor

2.1.1.2 Mazorca de maíz

Selección

En la ciudad de Cuenca es común encontrar cultivos de maíz, por lo cual la recolección se llevó acabo en una zona rural de la misma; en este lugar se aprovechaba el grano y se desechaba la tusa de la mazorca de maíz, por lo que fue posible coleccionar la misma para ser utilizada como biosorbente luego de su respectivo proceso.



Figura 8 Obtención de la mazorca de maíz

Fuente: Autor

Lavado

La tusa fue lavada varias veces con agua potable con el fin de eliminar el azúcar que posee la misma, impurezas y residuos, pero el lavado final fue realizado con agua destilada.



Figura 9 Lavado de la mazorca de maíz
Fuente: Autor

Secado

La biomasa fue dejada al sol para que se elimine el exceso de humedad, y para la eliminación de esta en mayor proporción las tusas fueron sometidas a 60°C por dos días consecutivos en una estufa desecador marca Quincy Lab Inc, modelo 20AF Lab Over.



Figura 10 Secado de la mazorca de maíz en la estufa y al sol
Fuente: Autor

Molido

Debido al tamaño que poseían las tusas fueron trozadas en varios pedazos para posteriormente ser trituradas en un molino marca Retsch, con el objetivo de reducir el tamaño de partícula.



Figura 11 Proceso de molido de la mazorca de maíz

Fuente: Autor

Tamizado

Al igual que el bagazo la tusa de maíz molida fue separa en dos tamices el N° 020 y 028, para contar con tres diámetros (ϕ) de partícula específicos, mismos que van desde un ϕ de partícula <0.594 mm correspondiente a la fracción fina, el ϕ de partícula >0.594 mm y <0.85 mm fracción media y la fracción gruesa posee un ϕ de partícula >0.85 mm.



Figura 12 Proceso de tamizado y clasificado de la mazorca de maíz

Fuente: Autor

2.1.2 Caracterización de los biosorbentes

2.1.2.1 Propiedades físicas

Humedad

Para la obtención de la humedad se llevó a cabo el método de secado en el horno, para el cual se pesó en un crisol determinada masa de muestra, luego se procedió a secar la muestra durante 24 horas y se obtuvo su peso nuevamente, estos valores fueron utilizados en la siguiente formula:

$$H = \frac{MS}{MH} \times 100$$

Dónde:

H = Humedad que posee la muestra

MH = Peso de la muestra húmeda

MS = Peso de la muestra seca

Para determinar la humedad que posee determinada muestra fue necesario seguir el procedimiento descrito a continuación:

- Colocar 3 cápsulas con una cantidad específica de biosorbente.
- Pesar las cápsulas para registrar el peso de las muestras húmedas.
- Colocar las capsulas en la estufa durante 24 horas.
- Pesar nuevamente las capsulas para registrar el peso de las muestras secas.

Densidad real

El método empleado para determinar esta propiedad fue el del picnómetro, su procedimiento se describe a continuación:

- Pesar el picnómetro vacío.
- Pesar el picnómetro con una determinada cantidad del biosorbente.
- Adicionar agua destilada hasta el nivel de enrase del picnómetro.
- Pesar nuevamente el picnómetro con la muestra del biosorbente y el agua destilada.
- Pesar solamente el picnómetro más el agua destilada

La densidad real fue determinada con la ayuda de esta ecuación:

$$\rho_{real} = \frac{PM - P}{PL + PM - P - PML}$$

Dónde:

PM = Peso del picnómetro más la muestra en gramos

P = Peso del picnómetro vacío en gramos

PL = Peso del picnómetro más el líquido (agua destilada) en gramos

PML = Peso del picnómetro más la muestra más el líquido (agua destilada) en gramos

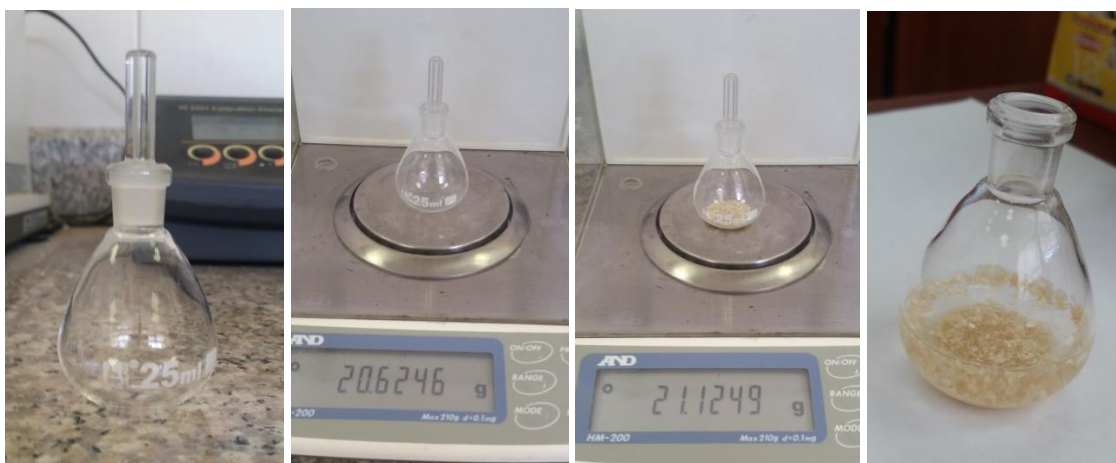


Figura 13 Determinación de la densidad real de los biosorbentes

Fuente: Autor

Densidad aparente

El método de la probeta fue el empleado para la obtención de la densidad aparente, a continuación se describe el procedimiento:

- Pesar la probeta de 10 mL vacía en gramos.
- Adicionar la masa del biosorbente hasta un volumen determinado (10 mL).
- Pesar la probeta con la masa del biosorbente en gramos.
- Restar el peso de la probeta vacía del peso de la probeta con el biosorbente, para de esta forma obtener la masa del sólido.

Fórmula de la densidad:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{sólido}}{V}$$

Dónde:

$m_{sólido}$ = Masa de sólidos

V = Volumen que ocupó el sólido en la probeta

La determinación de la densidad aparente se llevó a cabo sin dar golpes a la probeta cuando se adiciona el sólido en la misma.

Porosidad

La oquedad o porosidad no es más que la fracción de volumen que es ocupada por poro o espacio vacío, es decir es la medida del tamaño del espacio vacío.

Esta porosidad puede ser medida a partir de la densidad:

$$e = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}$$

Dónde:

e = Porosidad

$\rho_{aparente}$ = Densidad aparente

ρ_{real} = Densidad real

2.1.2.2 Propiedades químicas

Punto de carga cero

En la obtención del punto de carga 0 fue necesario el empleo del método de la deriva del pH (Kibbey, 2005).

Se utilizó seis erlenmeyer de 250 mL, en los que se realizó el seguido procedimiento:

- Se adiciono 0,5 gramos de biosorbente en cada erlenmeyer
- Se colocó 50 mL de agua destilada en cada uno de ellos
- Se reguló el pH de los erlenmeyer hasta pH de 3, 4, 5, 6, 8 y 10, con la ayuda de HCl y NaOH, respectivamente.
- Los erlenmeyer fueron colocados en el shaker para ser agitados durante 48 horas continuas a 150 rpm, a una temperatura de 25 °C.
- Una vez transcurridas las 48 horas las muestras fueron filtradas y etiquetadas según correspondía.
- Se midió el pH en cada una de las muestras para determinar el pH final.

La visualización de la prueba se lleva a cabo al graficar el pH inicial vs el pH final, donde es necesario insertar una diagonal que corte la curva del pH y así obtener el valor del punto de carga 0.



Figura 14 Determinación del punto de carga cero

Fuente: Autor

Sitios ácidos y básicos – Método de Boehm

Preparación de las muestras:

Sitios ácidos

- Pesar 1 g del biosorbente requerido.
- Colocar el biosorbente anteriormente pesado en un erlenmeyer.

- Tomar 50 mL de NaOH a una concentración de 0.05 M y vaciar dentro del Erlenmeyer.

Sitios básicos

- Pesar 1 g del biosorbente requerido.
- Colocar el biosorbente anteriormente pesado en un Erlenmeyer de 125 mL.
- Tomar 50 mL de HCl a una concentración de 0.05 M y vaciar dentro del Erlenmeyer.

Nota: Para la preparación de las réplicas se realiza el procedimiento descrito anteriormente.

- Ubicar las muestras en el agitador a 150 rpm, durante 24 horas.
- Filtrar las muestras una vez transcurrido el tiempo establecido.

Determinación sitios ácidos

- Tomar una alícuota de 10 mL de las muestras que contienen NaOH.
- Titular la muestra con el agente titulante HCl al 0.05 M con la ayuda de una bureta.
- Medir el pH inicial de la alícuota tomada.
- Adicionar 0.5 mL del agente titulante y medir el pH para registrarlo a continuación.
- Repetir el paso anterior cuantas veces sea necesario hasta que se alcance la estabilidad del pH.

Determinación sitios básicos

- Tomar una alícuota de 10 mL de las muestras que contienen HCl.
- Titular la muestra con NaOH al 0.05 M con la ayuda de una bureta.
- Medir el pH inicial de la alícuota tomada.
- Adicionar 0.5 mL del agente titulante y medir el pH para registrar su valor.
- Repetir el paso anterior cuantas veces sea necesario hasta que se alcance la estabilidad del pH.

Cuantificación de los grupos ácidos

El Método de Boehm describe la siguiente ecuación para la obtención del número de grupos ácidos existentes en determinada muestra (Goertzen et al., 2010).

$$n_{CFS} = [B]V_B - [HCl]V_{HCl} \frac{V_B}{V_a}$$

Dónde:

n_{CFS} = Cantidad de moles de los grupos funcionales ácidos en la superficie del biosorbente que reaccionó con la base durante la mezcla.

$[B]$ = Concentración a la que se encuentra la base que va a reaccionar con el biosorbente.

V_B = Volumen de la base que va a reaccionar con el biosorbente.

V_a = Volumen de la alícuota tomada de la reacción de V_B con el biosorbente.

$[HCl]$ = Concentración del ácido (agente titulante) adicionado a la alícuota que fue tomada de la muestra original.

V_{HCl} = Volumen del ácido (agente titulante) al cual se da el punto de equivalencia, en la gráfica es el volumen al cual se alcanzó un pH 7.

El Método de Boehm describe la siguiente ecuación para la obtención del número de grupos básicos existentes en determinada muestra (Goertzen et al., 2010).

$$n_{CFS} = [B]V_B - [NaOH]V_{NaOH} \frac{V_B}{V_a}$$

Dónde:

n_{CFS} = Cantidad de moles de los grupos funcionales básicos en la superficie del biosorbente que reaccionó con la base durante la mezcla.

$[B]$ = Concentración a la que se encuentra el ácido que va a reaccionar con el biosorbente.

V_B = Volumen del ácido que va a reaccionar con el biosorbente.

V_a = Volumen de la alícuota tomada de la reacción de V_B con el biosorbente.

$[NaOH]$ = Concentración de la base (agente titulante) adicionado a la alícuota que fue tomada de la muestra original.

V_{NaOH} = Volumen de base (agente titulante) al cual se da el punto de equivalencia, en la gráfica es el volumen al cual se alcanzó un pH 7.

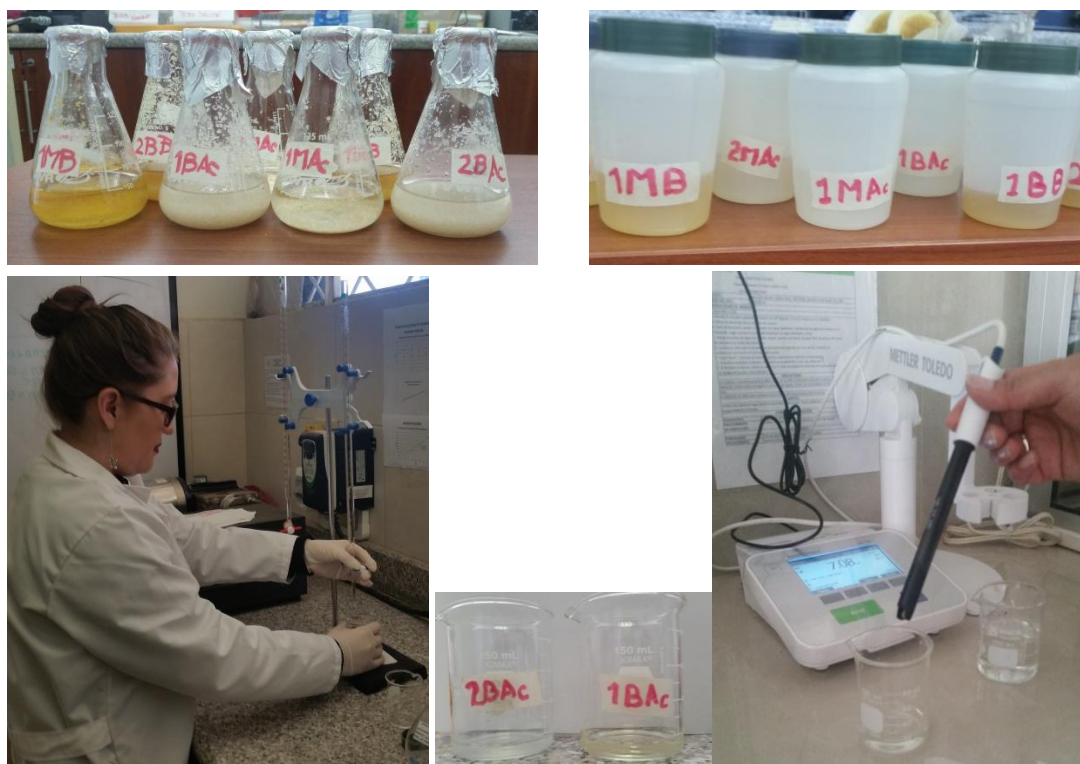


Figura 15 Determinación de los grupos ácidos y básicos

Fuente: Autor

Espectroscopia de infrarrojos

Las pruebas de espectrofotometría de infrarrojos se realizaron antes y después de las pruebas de adsorción con el objetivo de determinar con que grupos funcionales intercambia el medicamento en estudio.

Para ello es necesario realizar las pruebas en un equipo Thermoscientific Nicole is5.

- Prender el equipo y dejar que se estabilice.
- Colocar un poco de la biomasa justo en la celda del equipo.
- Proceder a los barridos de la muestra con el equipo.
- Analizar los resultados obtenidos.

2.2 Determinación cuantitativa de CFX

Para la determinación cuantitativa de ciprofloxacina se efectuó una estipulación de la velocidad o la longitud de onda a la que se debe trabajar, entonces es necesario realizar varios barridos de las diferentes concentraciones de ciprofloxacina (1, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L) en el Espectrofotómetro de visible / UV / benchtop / de doble haz GENESYS™ 10S (Yi & Li, 2007).

2.2.1 Curvas de calibración

La mínima cantidad de patrones para la construcción de la curva de calibración son 5, por lo tanto, las concentraciones necesarias de ciprofloxacina para la elaboración de la misma fueron de 1, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L (Kassab, Singh, Kedor-hackmam, Inês, & Miritello, 2005).

- Preparar una solución blanco, la cual consta de 5% de metanol y 95% de agua destilada.
- Preparar una solución madre de CFX de 100 mg/L; la solución madre fue desarrollada inicialmente por el pesaje de CFX que se encontraba en polvo, para ser disuelto se requirió de metanol y unas gotas de HCl a 1N para así disminuir el pH y que se diluya en su totalidad y entonces ser aforada con la solución blanco (Li Wang, Chen, Ling, Zhang, & Szerlag, 2017).
- Diluir la solución madre según las concentraciones requeridas 1, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L.
- Medir el pH de las soluciones y ajustar según se requiera para la construcción de las curvas necesarias para el estudio.
- Colocar las soluciones de la mayor a la menor concentración en el Espectrofotómetro de visible / UV / benchtop / de doble haz GENESYS™ 10S, junto con la solución blanco para restar las interferencias.
- Grabar cada uno de los valores en el equipo para que se genere la curva de calibración.

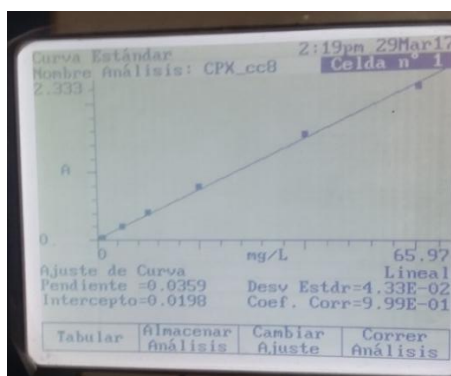
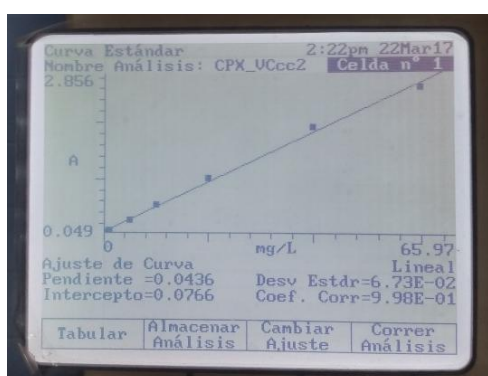


Figura 16 Construcción de las curvas de calibración

Fuente: Autor

2.3 Biosorción en discontinuo

2.3.1 Experimentos de biosorción

Para determinar la capacidad de biosorción del bagazo de caña y la mazorca de maíz para eliminar ciprofloxacina, se realizaron experimentos de biosorción en matraces cónicos (erlenmeyer) de 250 mL, estos se agitaron en un agitador Thermo Scientific™ MaxQ™ 4000 Orbital Shakers, con temperatura controlada y 150 rpm (Seader, Henley, & Roper, 2008).

2.3.2 Factores que afectan la biosorción

2.3.2.1 Efecto de la dosificación del biosorbente

Para las pruebas de dosificación se trabajó con el pH de las muestras (pH 6), dado que en estudios anteriores de adsorción de ciprofloxacina, esto resultó ser la mejor opción. (El-shafey, Al-lawati, & Al-sumri, 2012).

Dado que se plantea por muchos autores que la máxima adsorción ocurre entre los 15 y 30 min se llevó a cabo el proceso con tiempo entre 2 hasta 120 minutos (Taylor et al., 2015).

Según la revisión bibliográfica se encontró iniciar el proceso con una dosificación de 2 g/L (S. Wu et al., 2013).

El efecto de la dosis del biosorbente sobre la biosorción de CFX sobre el bagazo de caña y mazorca de maíz se midió variando la dosis entre 2-12 g / L.

Para realizar esta prueba fue necesario:

- Preparar una solución considerada blanco, misma que contiene 5% de metanol y 95% agua destilada.
- Preparar soluciones de ciprofloxacina a una concentración de 20mg/L.
- Pesarse por duplicado la cantidad determinada de biosorbente según la dosificación de biosorbente requerida.
- Colocar la cantidad de biosorbentes en un erlenmeyer de 250 mL.
- Poner 50 mL de solución blanco en un erlenmeyer y 50 mL de solución de CFX en otro, los 2 matraces deben contener la misma cantidad de biosorbente.
- Situar los erlenmeyer, previamente cubiertos con aluminio en la parte superior, en el shaker a 150rpm y una temperatura de 298 K, por una hora.
- Filtrar las muestras, con la ayuda de papel filtro LTRM1002 FIT-80.
- Leer las concentraciones de las muestras en el espectrofotómetro.

2.3.2.2 Efecto del pH de la solución

En varios estudios se ha determinado que el pH de la solución es uno de los parámetros que más incide en el proceso de biosorción de ciprofloxacina (Gu, Tan, Tong, & Gu, 2015) (Carabineiro, Thavorn-amornsri, Pereira, & Figueiredo, 2011) (Chen, Gao, Li, & Ma, 2011).

Para la determinación de la influencia del pH para el presente estudio se requirió:

- Preparar solución blanco.
- Preparar solución de CFX de 20 mg/L.
- Medir el pH de cada solución y ajustarlo hasta un pH requerido.
- Pesarse por duplicado 0.3 g y 0.45 g de cada biosorbente.
- Colocar los biosorbentes en erlenmeyer de 250 mL.
- Poner 50 mL de solución blanco en un erlenmeyer y 50 mL de solución de ciprofloxacina en otro, los 2 erlenmeyer deben contener la misma cantidad de biosorbente.
- Situar los erlenmeyer, previamente cubiertos con aluminio en la parte superior, en el shaker a 150rpm y una temperatura de 298 K, por una hora.
- Filtrar las muestras, con la ayuda de papel filtro LTRM1002 FIT-80.

- Medir el pH final de las muestras y ajustarlas al pH correspondiente, de ser el caso.
- Leer la concentración de las muestras en el espectrofotómetro en la curva a la que corresponda el pH final.

2.3.2.3 *Efecto del tiempo de contacto*

Se ha encontrado que la mayor remoción de ciprofloxacina se da transcurrida 1 hora (Taylor, Wu, et al., 2014).

Otros estudios con distintos biosorbentes exponen que el mejor tiempo de remoción es de 100 minutos (Li Wang, Chen, Ling, Zhang, & Szerlag, 2017).

Para el estudio del efecto del tiempo de contacto es preciso:

- Preparar solución blanco.
- Preparar solución de CFX de 20 mg/L.
- Medir el pH de cada solución.
- Pesar por duplicado la cantidad establecida de cada biosorbente.
- Colocar los biosorbentes en los erlenmeyer de 250 mL.
- Poner 50 mL de solución blanco en un erlenmeyer y 50 mL de solución de ciprofloxacina en otro, los 2 erlenmeyer deben contener la misma cantidad de biosorbente.
- Situar los erlenmeyer, previamente cubiertos con aluminio en la parte superior, en el shaker a 150rpm y una temperatura de 298 K, por 2, 4, 6, 10, 20, 30, 40, 60, 120 min.
- Filtrar las muestras, con la ayuda de papel filtro LTRM1002 FIT-80.
- Medir el pH final de las muestras.
- Leer la concentración de las muestras en el espectrofotómetro en la curva a la que corresponda el pH final.

2.3.2.4 *Efecto de la concentración de la solución*

Estudios previos han demostrado que, mientras menor es la concentración de ciprofloxacina mayor será la eliminación de la misma, las concentraciones establecidas de partida son a 10 mg/L (Kassab, Singh, Kedor-hackmam, Inês, & Miritello, 2005).

En las pruebas para el estudio del efecto de la concentración de ciprofloxacina necesario:

- Preparar solución blanco.
- Preparar soluciones de ciprofloxacina de 10, 20, 30, 40, 50 mg/L.
- Medir el pH de cada solución.
- Pesar por duplicado la cantidad establecida de cada biosorbente.
- Colocar los biosorbentes en los erlenmeyer de 250 mL.

- Poner 50 mL de solución blanco en un erlenmeyer y 50 mL de solución de ciprofloxacina de la concentración correspondiente en otro, los 2 erlenmeyer deben contener la misma cantidad de biosorbente.
- Situar los erlenmeyer, previamente cubiertos con aluminio en la parte superior, en el shaker a 150rpm y una temperatura de 298 K, por una hora.
- Filtrar las muestras, con la ayuda de papel filtro LTRM1002 FIT-80.
- Medir el pH final de las muestras.
- Leer las la concentración de las muestras en el espectrofotómetro en la curva a la que corresponda el pH final.

2.4 Estudios cinéticos

La cantidad de ciprofloxacina removida por las biomazas se calculó mediante la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en determinado tiempo con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$q_t = \left(\frac{C_o - C_t}{m} \right) V$$

Dónde:

q_t = Cantidad de ciprofloxacina removida

C_o = Concentración inicial (mg/L)

C_t = Concentración después de un tiempo determinado (mg/L)

m = Masa de biosorbente (g)

V = Volumen de la solución (L)

La cantidad eliminada de fármaco por los biosorbentes se calcula según la siguiente ecuación:

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{m} \right) V$$

q_e = Cantidad de ciprofloxacina eliminada

C_o = Concentración inicial (mg/L)

C_e = Concentración de equilibrio en soluciones (mg/L)

m = Masa de biosorbente (g)

V = Volumen de la solución (L)

2.4.1 Pseudo-Primer Orden

La ecuación de pseudo-primer orden es conocida dado que describe la tasa de adsorción basada en la capacidad de adsorción, la expresión de la velocidad de pseudo-primer orden se describe generalmente por la ecuación (S. Wu et al., 2013):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Dónde:

k_1 = Constante de velocidad de primer orden en g/mg*min.

q_t = Cantidad de ciprofloxacina adsorbida en mg/g.

q_e = Cantidad de ciprofloxacina adsorbida en el equilibrio en mg/g.

t = Tiempo en el cual se llevó a cabo la adsorción.

2.4.2 Pseudo-Segundo Orden

Este modelo se basa en un proceso de adsorción mediante reacciones químicas, lo que se conoce como quimiosorción, pero de segundo orden, lo que quiere decir que la cantidad de adsorción de un adsorbato es proporcional al número de centros activos que tenga el adsorbente (S. Wu et al., 2013):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Dónde:

k_2 = Constante de velocidad de segundo orden en g/mg*min.

q_t = Cantidad de ciprofloxacina adsorbida en mg/g.

q_e = Cantidad de ciprofloxacina adsorbida en el equilibrio en mg/g.

t = Tiempo en el cual se llevó a cabo la adsorción.

2.5 Modelos de equilibrio de biosorción

2.5.1 Isotermas de biosorción

La isoterma de biosorción describe la relación de equilibrio entre la cantidad de sorbato sobre el biosorbente y la concentración de sorbato disuelto en la fase líquida.

Los modelos matemáticos más utilizados para ajustar datos experimentales son los de Langmuir y Freundlich.

2.5.1.1 *Langmuir*

La ecuación de Langmuir es el modelo teórico con mayor simplicidad que se puede utilizar para describir la adsorción monocapa, esta ecuación se representa de la siguiente manera (S. Wu et al., 2013):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}k_L}$$

Dónde:

C_e = Concentración de equilibrio en soluciones (mg/L)

q_{max} = Cantidad de máxima biosorción (mg/g)

k_L = Constante de Langmuir (L/g)

q_e = Cantidad de ciprofloxacina eliminada

2.5.1.2 *Freundlich*

La ecuación de Freundlich, es probablemente el modelo de adsorción más utilizado cuando se trata de un solo sistema de soluto, la misma esta expresada de la siguiente manera (Taylor, Wu, et al., 2014):

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Dónde:

k_f = Constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción en L / g.

$\frac{1}{n}$ = Parámetro empírico relacionado con la intensidad de adsorción.

C_e = Concentración de equilibrio en soluciones (mg/L).

q_e = Cantidad de ciprofloxacina adsorbida en el equilibrio en mg/g.

CAPÍTULO III

3 Resultados

3.1 Caracterización de los biosorbentes

3.1.1 Propiedades físicas

3.1.1.1 Humedad

Para la determinación de la humedad del bagazo de caña y mazorca de maíz, se realizaron varias réplicas, obteniendo la humedad del bagazo de caña y mazorca de maíz (Tabla 1 y 2).

Tabla 1 Humedad del bagazo de caña

| Muestra | MS (g) | MH (g) | H (%) |
|------------------|--------|--------|------------|
| 1 | 0.0785 | 1.0002 | 7.84843031 |
| 2 | 0.0714 | 1.0005 | 7.13643178 |
| 3 | 0.0725 | 1.0001 | 7.24927507 |
| H promedio (%) = | | | 7.41137906 |

Fuente: Autor

Los resultados en cuanto a humedad del bagazo de caña son cercanos a lo presentado en el documento titulado *“Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos”* (Mas, 2014), donde se obtiene que la humedad del bagazo de caña es de 7,5%, mientras que lo expresado en el presente documento reporta una humedad del 7.41%.

Tabla 2 Humedad de la mazorca de maíz

| Muestra | MS (g) | MH (g) | H (%) |
|------------------|--------|--------|------------|
| 1 | 0.0596 | 1.0002 | 5.95880824 |
| 2 | 0.0602 | 1.0006 | 6.01639017 |
| 3 | 0.0598 | 1.0004 | 5.97760896 |
| H promedio (%) = | | | 5.98426912 |

Fuente: Autor

El porcentaje de humedad obtenido para la mazorca de maíz fue de 5.98%, lo cual concuerda por lo expuesto por (Y. Zhang, Ghaly, & Li, 2012), donde el porcentaje de humedad expresado es del 6.38%.

3.1.1.2 Densidad real

En la Tabla 3 se puede observar los resultados obtenidos para los dos biosorbentes tanto el bagazo como la mazorca, evidenciándose una mayor densidad real para el bagazo.

Tabla 3 Densidad real del bagazo de caña y mazorca de maíz

| BIOMASAS | Peso picnómetro (g) | Peso picnómetro + muestra (g) | Peso picnómetro + muestra + agua (g) | Peso picnómetro + agua (g) | Densidad real (g/mL) |
|----------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------|
| Bagazo | 46.9391 | 47.6145 | 98.1274 | 98.0406 | 1.1474 |
| Mazorca | 43.8775 | 44.4705 | 93.5073 | 93.4390 | 1.1302 |

Fuente: Autor

La densidad real evidenciada en este documento para el bagazo de caña fue de 1.1474 g/mL, esto es cercano a los valores obtenidos por (Vera et al., 2016), donde el valor de esta característica física fue de 1,0781 g/mL.

3.1.1.3 Densidad aparente

En la Tabla 4 se expresan los valores de densidad aparente del bagazo de caña y de la mazorca de maíz.

Tabla 4 Densidad aparente del bagazo de caña y la mazorca de maíz

| BIOMASAS | Peso (g) | Volumen (mL) | Densidad aparente (g/mL) |
|----------|----------|--------------|--------------------------|
| Bagazo | 1.4957 | 10 | 0.1496 |
| Mazorca | 3.2415 | 10 | 0.3246 |

Fuente: Autor

Al contrario de la densidad real, la densidad aparente de la mazorca es mayor a la obtenida para el bagazo, los resultados del bagazo son cercanos a lo presentado por (Pinto et al., 2012) donde se tiene un valor de 0,1502 g/mL, mientras que los de la mazorca son próximos a lo expuesto por (Y. Zhang et al., 2012) que fue de 0,2823 g/mL.

3.1.1.4 Porosidad

En la Tabla 5, la mayor porosidad se observa para el caso del bagazo.

Tabla 5 Porosidad del bagazo de caña y mazorca de maíz

| BIOMASA | Densidad real (g/mL) | Densidad aparente (g/mL) | Porosidad |
|---------|----------------------|--------------------------|---------------|
| Bagazo | 1.1474 | 0.14957 | 0.8696 |
| Mazorca | 1.1302 | 0.3246 | 0.7127 |

Fuente: Autor

En estudios anteriores se reporta un valor de 0,8607 en cuanto a la porosidad del bagazo de caña, generando que el valor obtenido en este estudio de 0.8696 sea confiable (Vera et al., 2016).

La porosidad obtenida en el presente estudio para la mazorca de maíz es cercana a la obtenida por (Y. Zhang et al., 2012), donde indica que el porcentaje de porosidad es del 68%, mientras que en nuestro estudio es de 71%.

3.1.2 Propiedades químicas

3.1.2.1 Punto de carga cero

A continuación se puede evidenciar en la Tabla 6 y Tabla 7 los valores expuestos para el caso del bagazo de caña y la mazorca de maíz, respectivamente.

Tabla 6 Valores para la obtención del punto de carga cero del bagazo de caña

| Bagazo de Caña | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| N° de muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Peso (g) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| pH inicial | 3.5 | 4.24 | 5.43 | 6.3 | 7.73 | 9.91 |
| pH final | 4.41 | 4.82 | 5.17 | 5.33 | 5.48 | 5.46 |

Fuente: Autor

Tabla 7 Valores para la obtención del punto de carga cero de la mazorca de maíz

| Mazorca de Maíz | | | | | | |
|-----------------|--------|------|-------|------|-------|------|
| N° de muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Peso (g) | 0.5002 | 0.5 | 0.501 | 0.5 | 0.501 | 0.5 |
| pH inicial | 3.51 | 4.25 | 5.3 | 6.8 | 8.35 | 10.5 |
| pH final | 5.34 | 5.88 | 6.21 | 6.35 | 6.69 | 6.56 |

Fuente: Autor

En el gráfico expuesto a continuación se evidencia que el punto de carga cero para el bagazo es 5,2 y para la mazorca de maíz es 6,3, lo que conlleva a que tanto el bagazo de caña, como la mazorca de maíz tienen mayor cantidad de grupos ácidos que básicos.

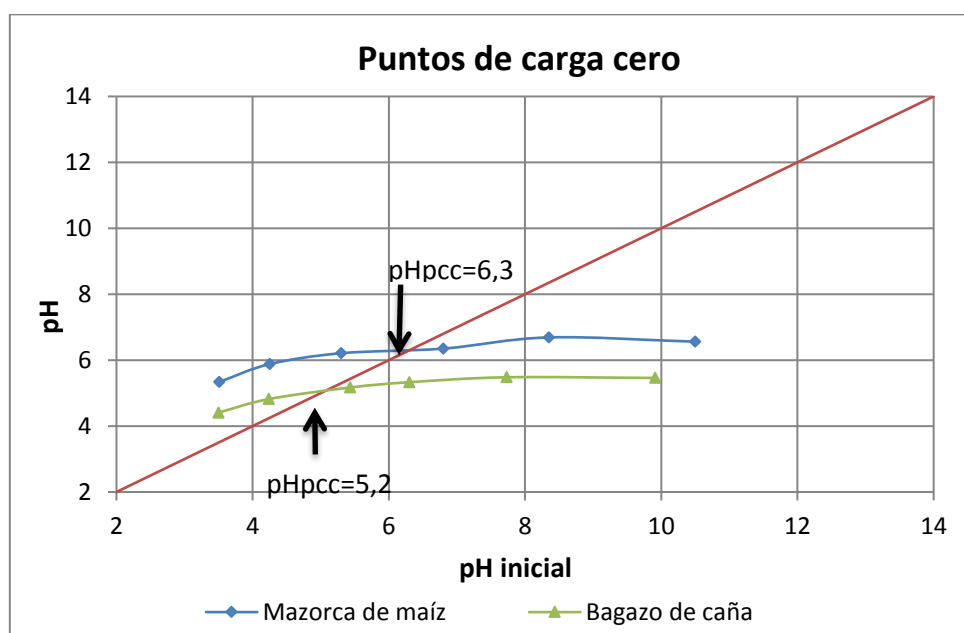


Figura 17 Punto de carga cero del bagazo de caña y de la mazorca de maíz

Fuente: Autor

El valor expresado por (Krishnan & Anirudhan, 2003), sobre el punto de carga cero del bagazo de caña es de 5,8, lo que es aproximado al valor del presente documento, mismo que es de 5,2.

El valor del punto de carga cero de la mazorca de maíz concuerdan con lo expuesto por (Leyva-Ramos, Bernal-Jacome, & Acosta-Rodriguez, 2005), ya que en este documento se encuentra un valor de 6,2 y el punto de carga cero de la mazorca de maíz obtenido es de 6,3.

3.1.2.2 Sitios ácidos y básicos

Para la obtención de los grupos ácidos y básicos, se llevó acabo la prueba por duplicado con la intención de comprobar los resultados obtenidos.

Tanto en el caso del bagazo de caña, como en el caso de la mazorca de maíz, se observa que existen más grupos ácidos que básicos, lo cual concuerda con lo obtenido en el punto de carga cero.

Bagazo de caña

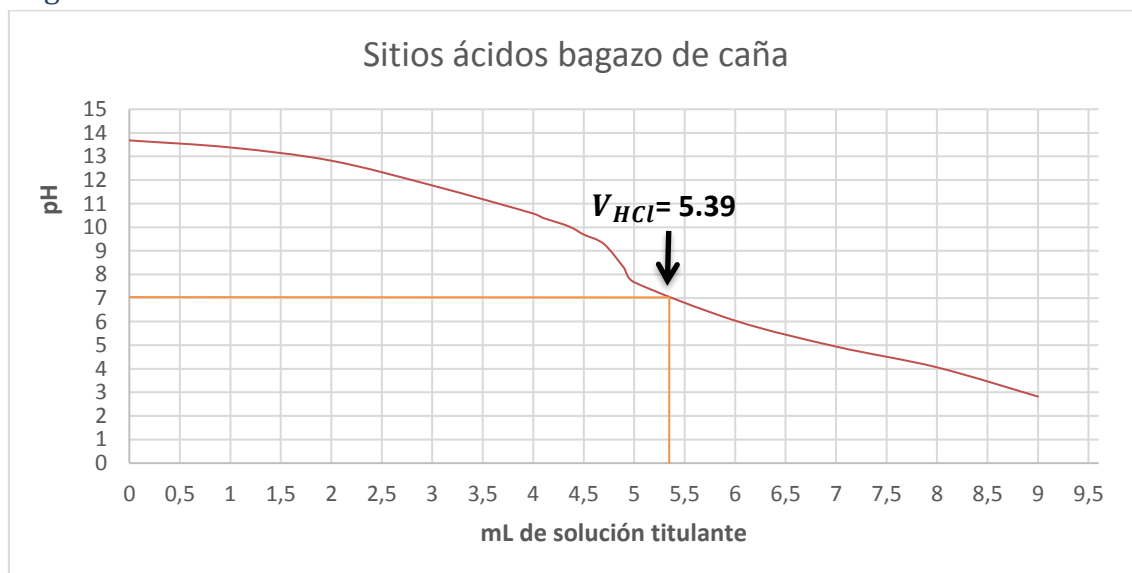


Figura 18 Sitios ácidos bagazo de caña
Fuente: Autor

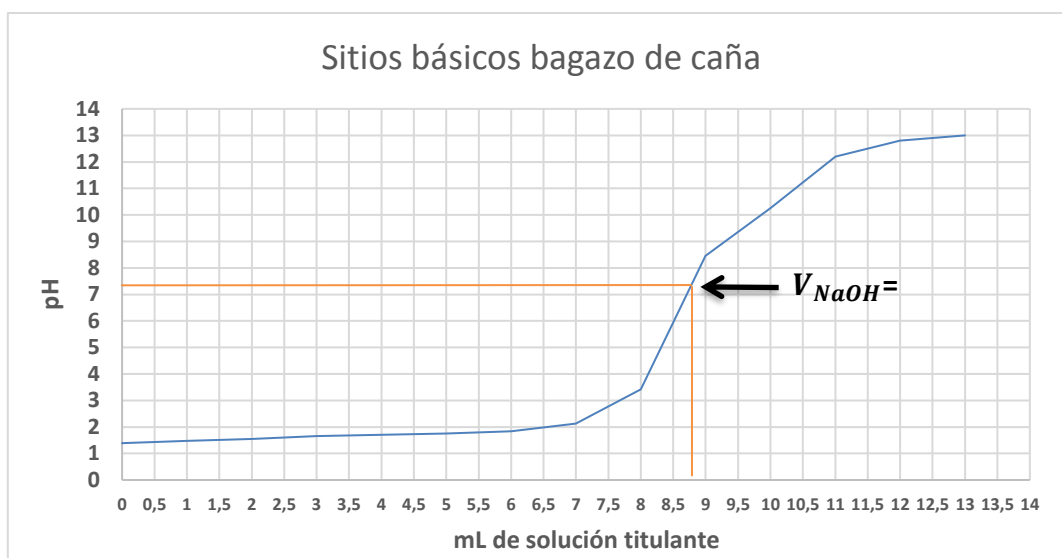


Figura 19 Sitios básicos bagazo de caña

Fuente: Autor

Tabla 8 Grupos ácidos y básicos bagazo de caña

Grupos ácidos y básicos bagazo de caña

| Grupos | ORIGINAL | | REPLICA | | PROMEDIO | |
|------------------------|--------------|----|--------------|----|---------------|-----------|
| | η_{csf} | % | η_{csf} | % | η_{csf} | % |
| Básicos Totales | 0.625 | 21 | 0.475 | 17 | 0.55 | 19 |
| Ácidos Totales | 2.305 | 79 | 2.36 | 83 | 2.3325 | 81 |

Fuente: Autor

Según (Giraldo-Gutiérrez & Moreno-Piraján, 2008), los grupos ácidos del bagazo de caña son superiores a los grupos básicos, entonces lo determinado anteriormente concuerda con ello.

Mazorca de maíz

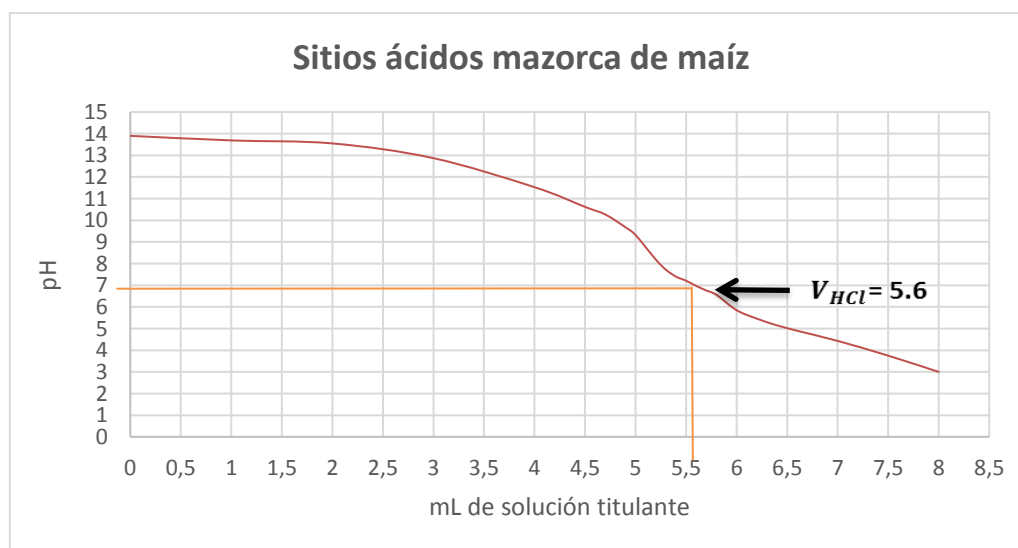


Figura 20 Sitios ácidos mazorca de maíz

Fuente: Autor

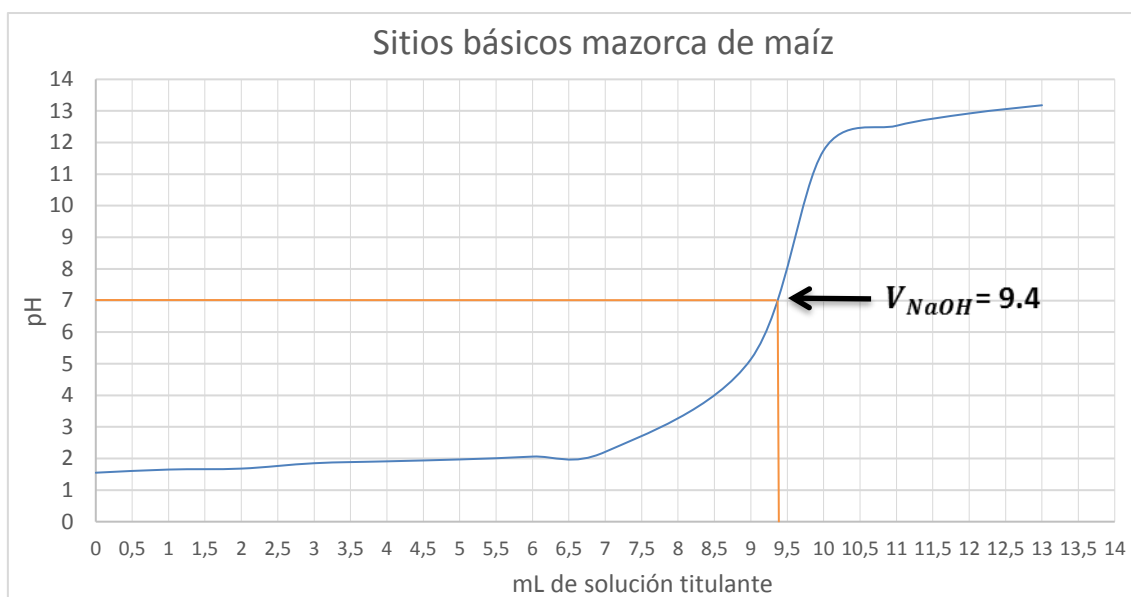


Figura 21 Sitios básicos mazorca de maíz
Fuente: Autor

Tabla 9 Grupos ácidos y básicos mazorca de maíz

| Grupos ácidos y básicos mazorca de maíz | | | | | | |
|---|--------------|----|--------------|----|--------------|-----------|
| | ORIGINAL | | REPLICA | | PROMEDIO | |
| Grupos | η_{csf} | % | η_{csf} | % | η_{csf} | % |
| Básicos Totales | 0.3 | 12 | 0.2 | 8 | 0.25 | 10 |
| Ácidos Totales | 2.2 | 88 | 2.3 | 92 | 2.25 | 90 |

Fuente: Autor

Dado a lo expuesto por (Leyva-Ramos et al., 2005), se comprueba lo propuesto en la Tabla 9, ya que los grupos ácidos son mayores que los grupos básicos.

3.1.2.3 Espectrofotometría de infrarrojos

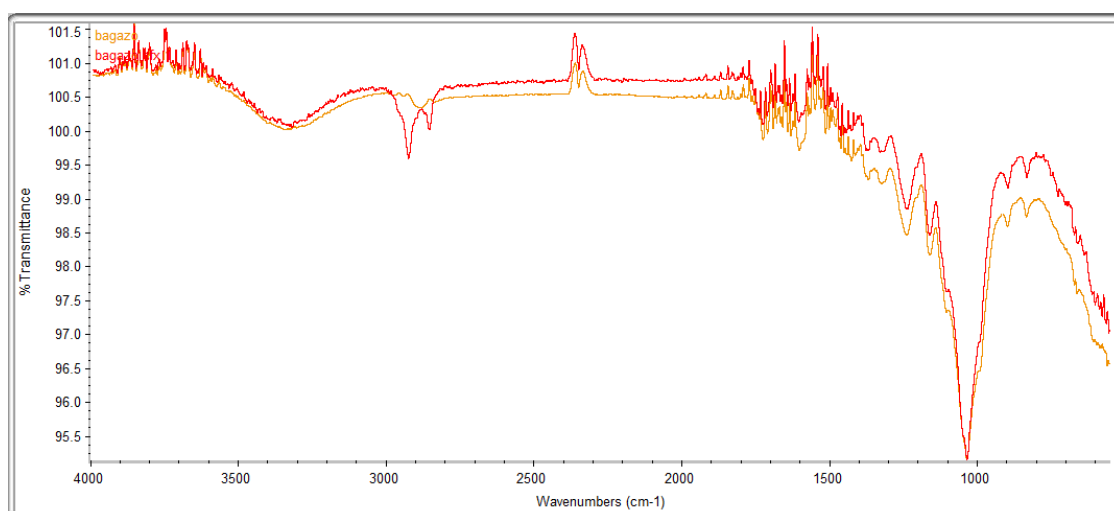


Figura 22 Espectrofotometría del bagazo de caña
Fuente: Autor

En la Figura 22 se puede evidenciar que el espectro de bagazo de caña tiene bandas características de polímeros como la celulosa y lignina los cuales son responsable en su mayoría de las interacciones entre la biomasa y el medicamento, además este procedimiento se puede notar, ya que el espectro del bagazo de caña con ciprofloxacina se encuentra graficado por debajo del bagazo de caña, corroborándose así la variación de las longitudes de onda una vez que la biomasa interactúa con la ciprofloxacina.

Tabla 10 Análisis de grupos funcionales del bagazo

| Grupo funcional | Número de onda cm^{-1} |
|-----------------|--------------------------|
| -C -N | 820-870 |
| Alquilo | 1415-1485 |
| -OH o -NH | 1200-1300 |
| Alcohol | 1000-1075 |
| Éter | 1450-1470 |
| Celulosa | 1100-1200 |
| Lignina | 1500-1650 |

Fuente: Autor

La Tabla 12 expresa lo grupos funcionales que posee el bagazo de caña, los que son responsables del proceso de adsorción, debido a que se evidencian vibraciones en la longitud de onda de 1578 cm^{-1} bastante marcadas, lo que es atribuible a las adsorciones que se dan por los anillos aromáticos de la lignina.

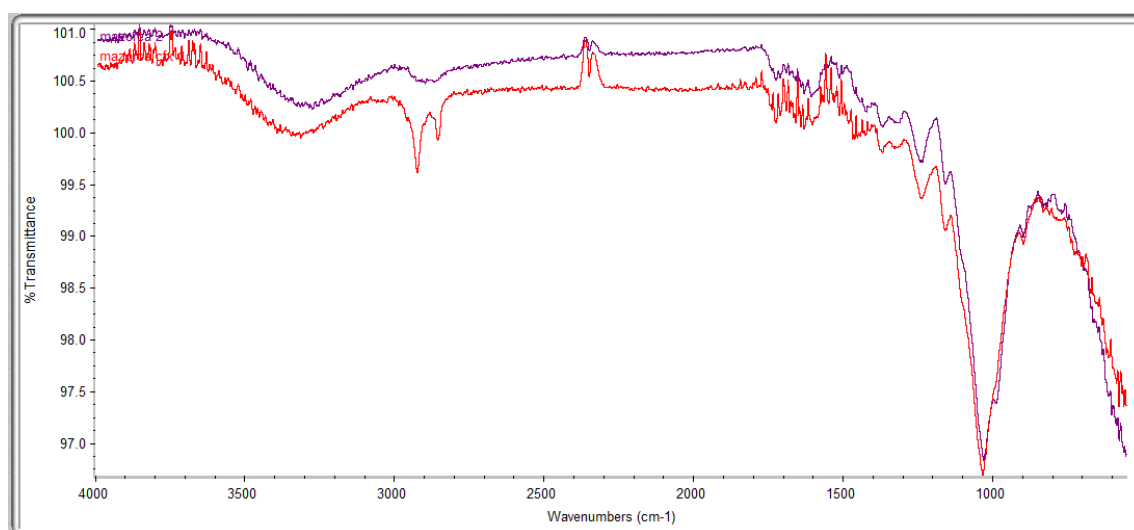


Figura 23 Espectrofotometría de la mazorca de maíz

Fuente: Autor

Como se puede ver en la Figura 23 existe un desplazamiento del espectro de la mazorca de maíz con ciprofloxacina con respecto a la mazorca de maíz pura, pero se da de manera más marcada que en el caso del bagazo de caña, esto quiere decir que los grupos funcionales de la mazorca de maíz tienen mayor afinidad por la ciprofloxacina lo que facilita y mejora el proceso de adsorción.

Las vibraciones existentes en la longitud de onda de 3650 a 3850 cm^{-1} evidencia una interacción con los grupos –OH contenidos en la mazorca de maíz.

Tabla 11 Análisis de grupos funcionales de la mazorca de maíz

| Grupo funcional | Número de onda cm^{-1} |
|--|--------------------------|
| Celulosa | 1040-1075 |
| -OH o -NH | 1200-1300 |
| Alcohol | 1000-1075 |
| Lignina | 1490-1620 |
| C=O | 1600-1700 |
| CH_2 y CH_3 | 2770-3025 |

Fuente: Autor

Los grupos funcionales de la mazorca de maíz se detallan en la Tabla 11, y se puede ver que el valor de la longitud de onda de 2875 cm^{-1} es porque existen vibraciones de los grupos **CH_2 y CH_3** gracias al estiramiento de grupos C-H, también se ven grupos carboxilos en la longitud de onda de 1655 cm^{-1} .

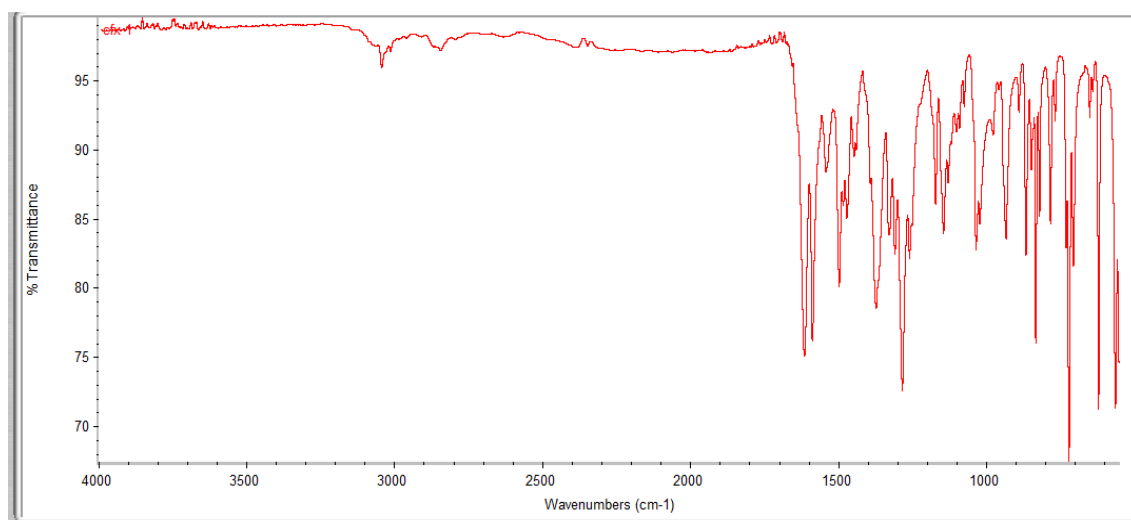


Figura 24 Espectrofotometría de ciprofloxacina

Fuente: Autor

En la Figura 24 se evidencia una banda a una longitud de onda de 3000 cm^{-1} , la que corresponde a la ciprofloxacina, esta banda es notoria en los espectros de bagazo de caña con ciprofloxacina y mazorca de maíz con ciprofloxacina (Figuras 46 y 47), lo que indica que las vibraciones correspondientes a esta longitud de onda son pertenecientes al medicamento estudiado.

3.2 Determinación cuantitativa de CFX

3.2.1 Curvas de calibración

Se obtuvieron 3 curvas de calibración con la ayuda del Espectrofotómetro de visible / UV / benchtop / de doble haz GENESYS™ 10S, mismas que se realizaron en función del pH.

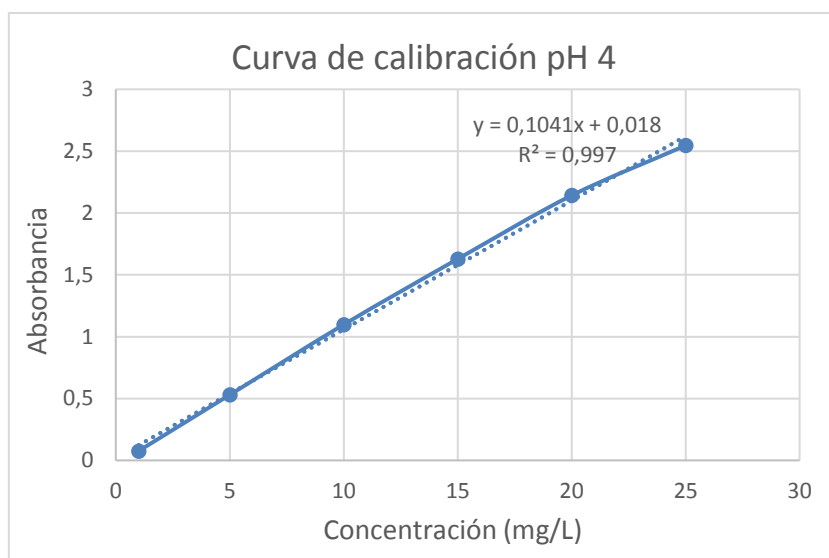


Figura 25 Curva de calibración pH4
Fuente: Autor

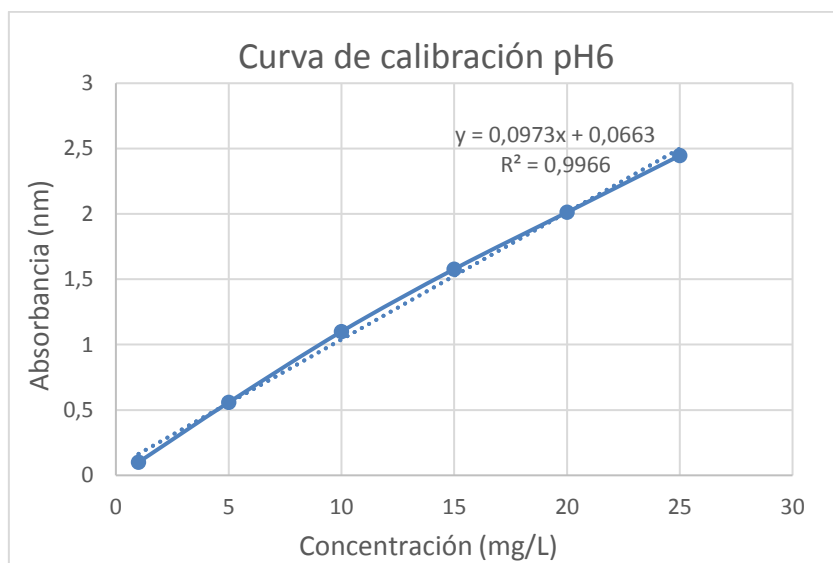


Figura 26 Curva de calibración pH6
Fuente: Autor

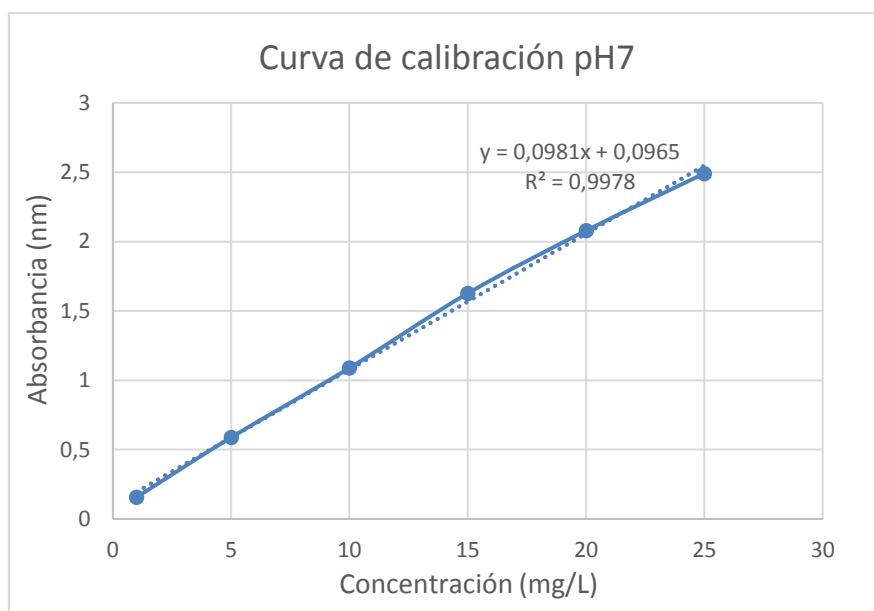


Figura 27 Curva de calibración pH7
Fuente: Autor

Las curvas de calibración fueron realizadas con el fin de determinar la concentración final de las muestras una vez realizados los estudios de biosorción y así obtener el porcentaje de ciprofloxacina removido (Kassab, Singh, Kedor-hackmam, Inês, & Miritello, 2005).

Para llevar a cabo la determinación cuantitativa de CFX, fue preciso que las muestras estén totalmente disueltas para que no cause alteraciones al momento de establecer la concentración final de ciprofloxacina.

3.3 Biosorción en discontinuo

3.3.1 Experimentos de biosorción

Una vez desarrollado el procedimiento para cada una de las pruebas se procede a analizar cada uno de sus resultados.

3.3.2 Factores que afectan la biosorción

Se evaluara todos los factores que fueron descritos anteriormente, con el fin de conocer el comportamiento de los biosorbentes con las dos biomásas utilizadas en este estudio.

3.3.2.1 Efecto de la dosificación del biosorbente

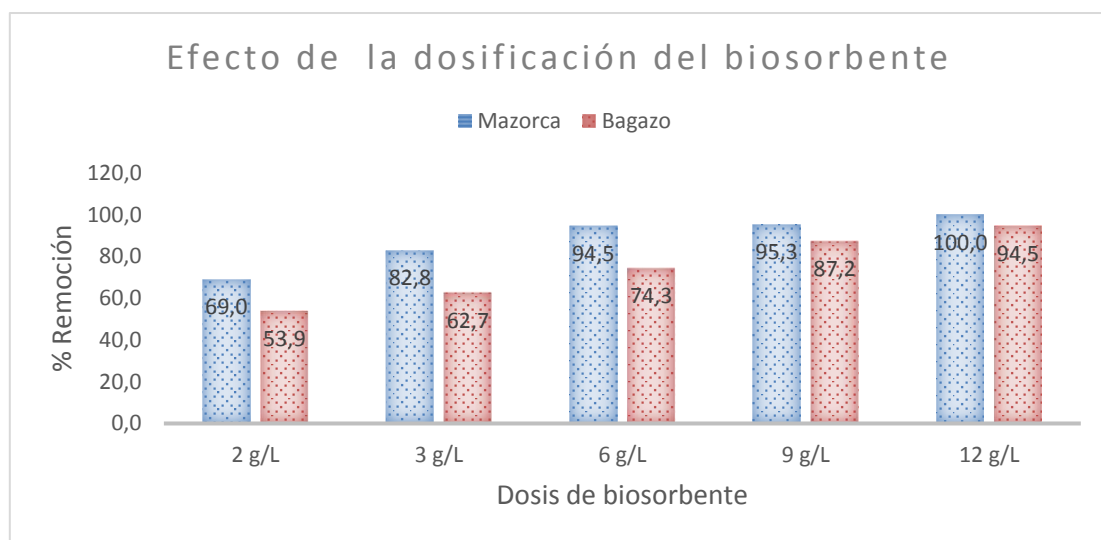


Figura 28 Efecto de la dosificación del biosorbente

Fuente: Autor

Se aprecia que la remoción aumenta con la dosis de biosorbentes en estudio, lo cual concuerda con la investigación realizada en la que se usa algas como biosorbente para la eliminación de ciprofloxacin (Taylor, Wu, et al., 2014).

La mazorca de maíz resultó ser mejor adsorbente que el bagazo de caña obteniéndose porcentajes de remoción de 87.2% y 95.3% con una dosis de biomasa de 9g/L.

3.3.2.2 Efecto del pH de la solución

Para el estudio de la influencia del pH en la adsorción de ciprofloxacin, se ajustaron los pH de las soluciones a pH 3-8. La Figura 29 expresa que la capacidad de adsorción es mejor en pH 7 para el caso del bagazo de caña, mientras que en el caso de la mazorca de maíz se da en pH 6.

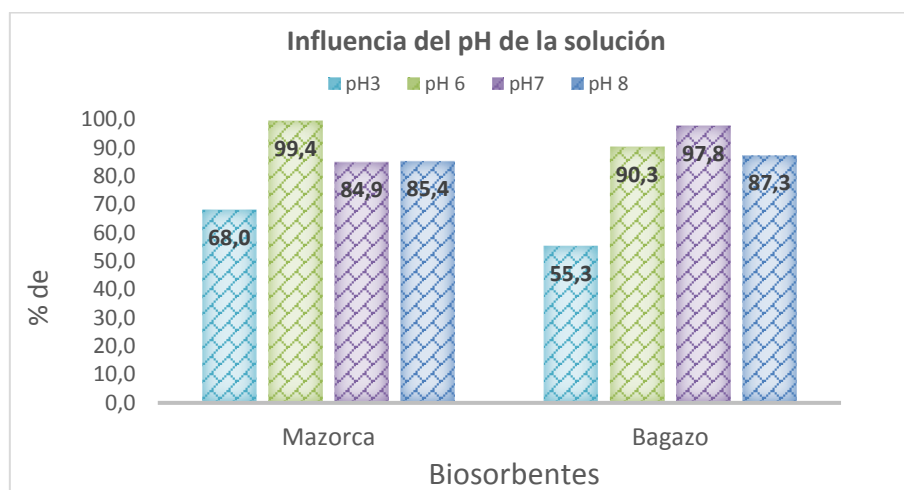


Figura 29 Influencias del pH de la solución

Fuente: Autor

La mazorca de maíz tiene una mejor adsorción a un pH 7, dado que el punto de carga cero de la misma es de 6.3 por lo que a un pH superior a este habrá una mejor interacción en el proceso y por ende mejores resultados.

Los cambios de pH afectan la química superficial de los biosorbentes, esto ayuda a la disociación de los grupos funcionales, entonces cuando el punto de carga cero es menor al pH de la solución será mejor el proceso de adsorción, ya que la superficie del sorbente estará cargada de forma positiva, es decir estará cargada de forma aniónica.

Es importante considerar el pka de la ciprofloxacina (6.6), ya que a este pH el medicamento es neutro, por ello es importante considerar para las pruebas de adsorción valores de pH superiores o a su vez inferiores.

3.3.2.3 Efectos del tiempo de contacto

Las pruebas del efecto del tiempo de contacto para la capacidad de adsorción de ciprofloxacina, se realizaron tanto para estudiar este factor propiamente dicho y para los estudios cinéticos, es por ello que se realizaron pruebas desde 2 – 120 minutos.

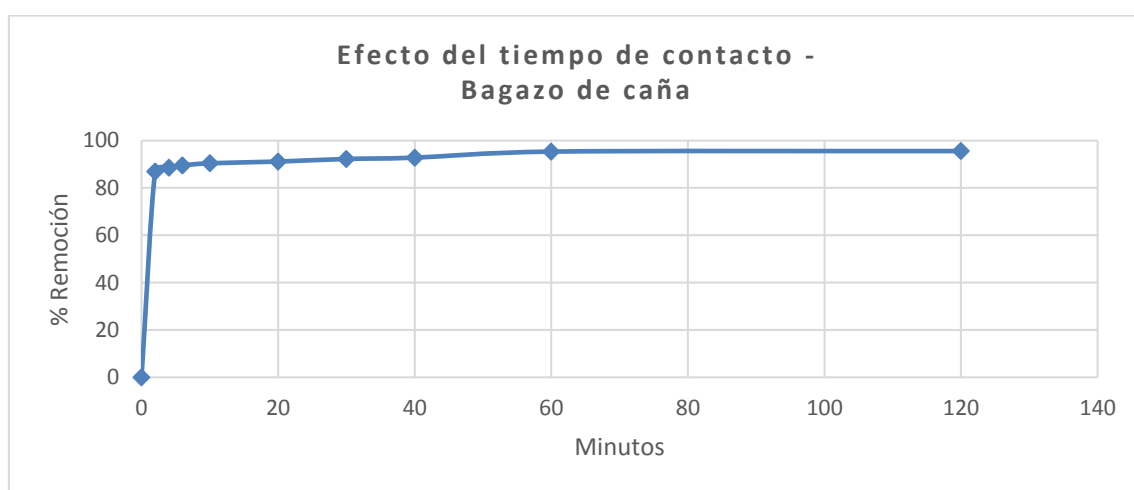


Figura 30 Efecto del tiempo de contacto - Bagazo de caña
Fuente: Autor

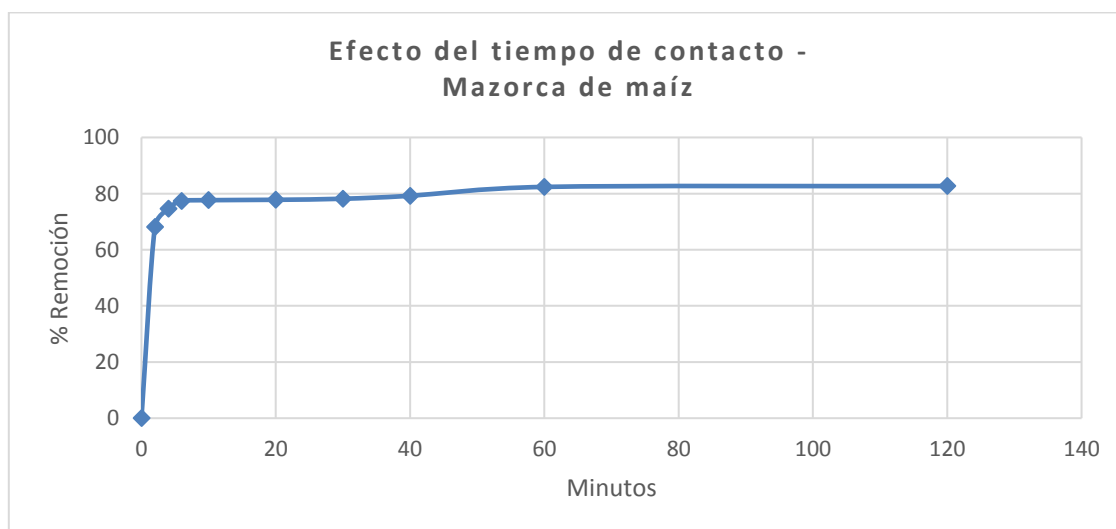


Figura 31 Efecto del tiempo de contacto - Mazorca de maíz
Fuente: Autor

Como se puede comprobar en la Figura 30 y 31, a mayor tiempo de contacto hay mayor adsorción de ciprofloxacina, pero entre los 10 y 20 min el proceso se estabiliza,

lo que coincide con lo que plantean otros investigadores donde indican que la remoción más alta ocurre entre los 15 y 30 min.

3.3.2.4 Efecto de la concentración

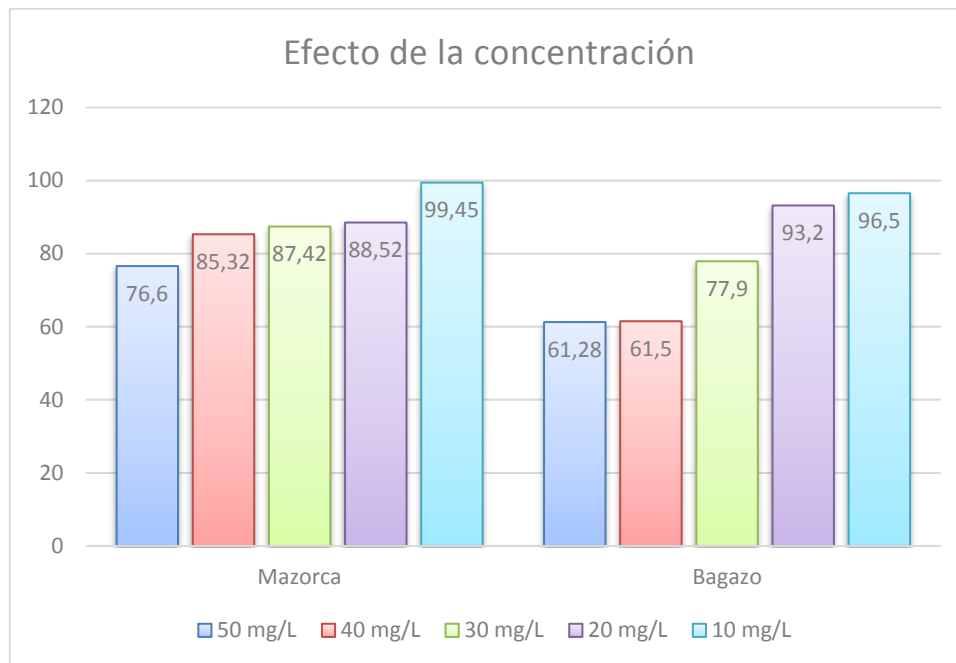


Figura 32 Efecto de la concentración de CFX

Fuente: Autor

En la Figura 32 podemos notar que cuando tenemos soluciones de ciprofloxacina muy concentradas, el proceso de adsorción tanto en el bagazo de caña como en la mazorca de maíz es menor, esto debido a que la superficie de los biosorbentes se satura de manera más acelerada.

3.4 Estudios cinéticos

3.4.1 Pseudo-Primer Orden

Bagazo de caña

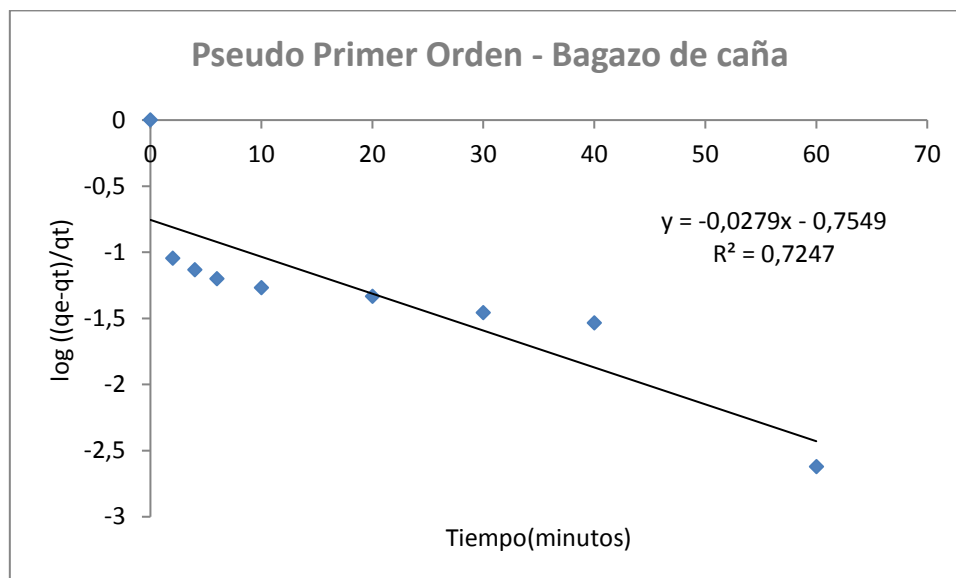


Figura 33 Pseudo Primer Orden - Bagazo de caña

Fuente: Autor

En la evaluación de la cinética de adsorción de la ciprofloxacina en el bagazo de caña, en cuanto al modelo de primer orden se obtuvo $R^2 = 0.7247$.

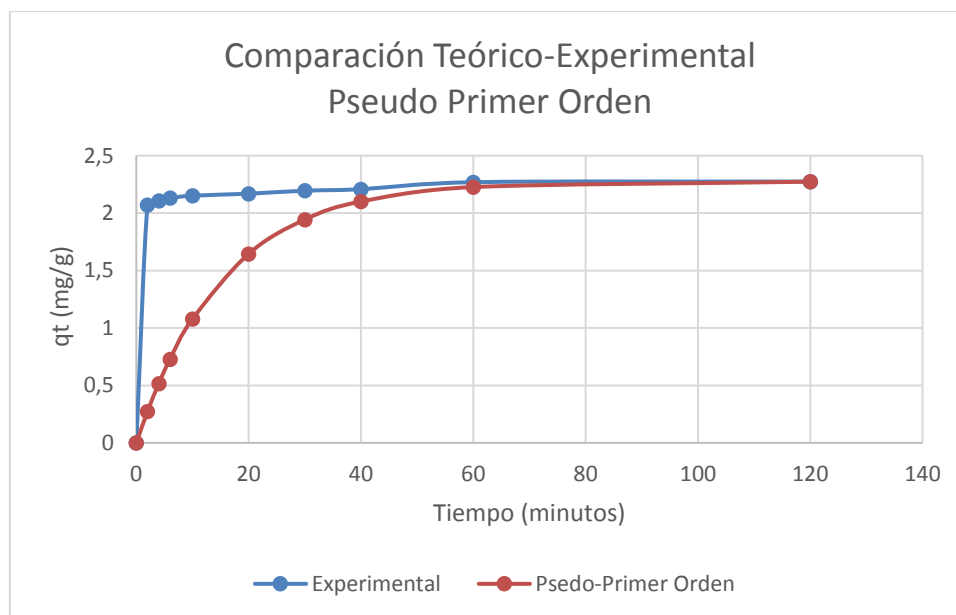


Figura 34 Comparación Teórico-Experimental Pseudo Primer Orden – Bagazo de caña

Fuente: Autor

Como se puede ver en la Figura 34 los datos experimentales no se ajusta al modelo pseudo primer orden, además R^2 da un valor muy pequeño lo que indica un mal ajuste con el modelo.

Mazorca de maíz

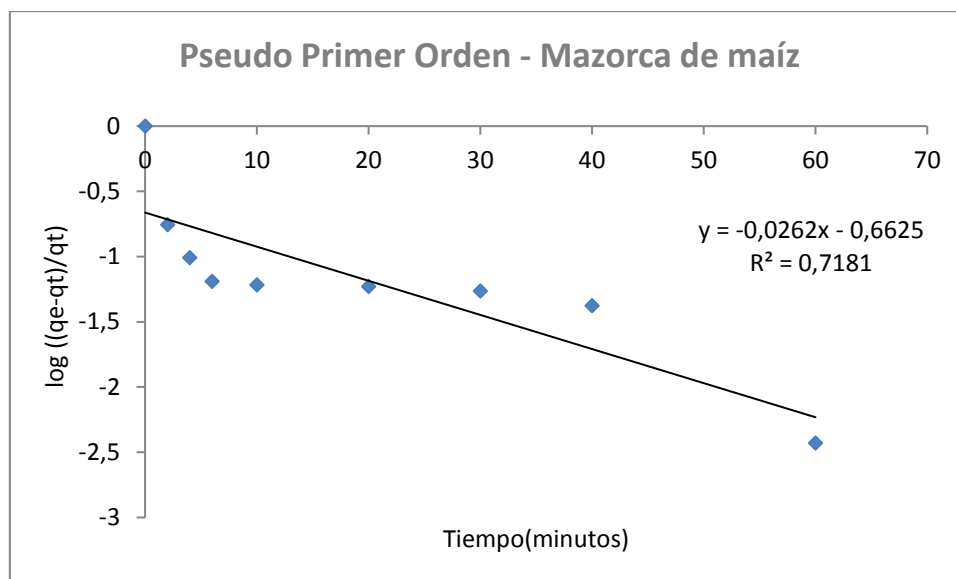


Figura 35 Pseudo Primer Orden - Mazorca de maíz

Fuente: Autor

De la misma forma que en el caso del bagazo de caña, podemos evidenciar que la cinética de adsorción de la ciprofloxacina en la mazorca de maíz, al evaluar el modelo de primer orden dio un valor de $R^2 = 0.7181$, lo que no indica un buen ajuste.

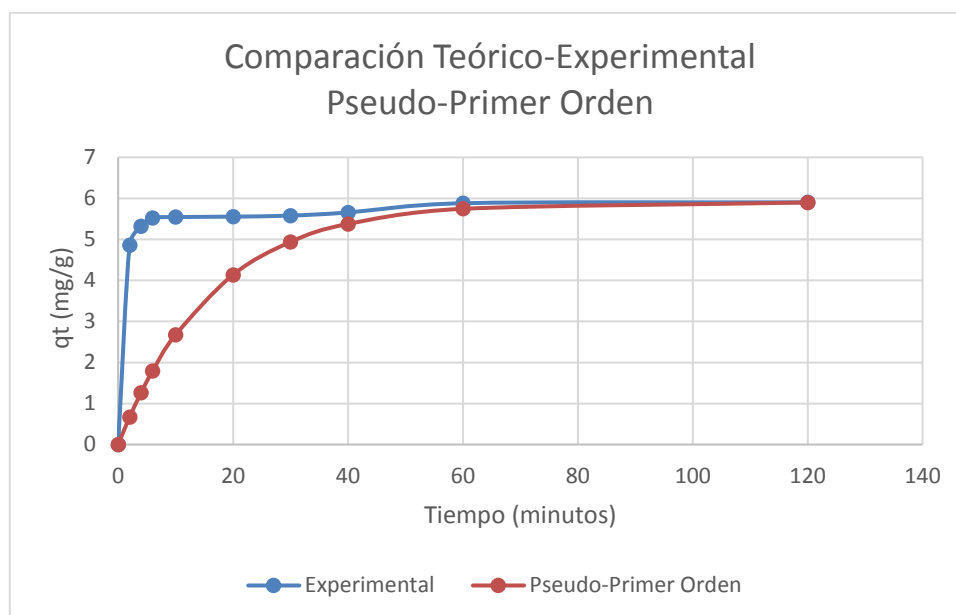


Figura 36 Comparación Teórico-Experimental Pseudo-Primer orden – Mazorca de maíz

Fuente: Autor

En la Figura 36 se puede observar gráficamente la comparación entre el modelo cinético teórico y experimental.

3.4.2 Pseudo-Segundo Orden

Bagazo de caña

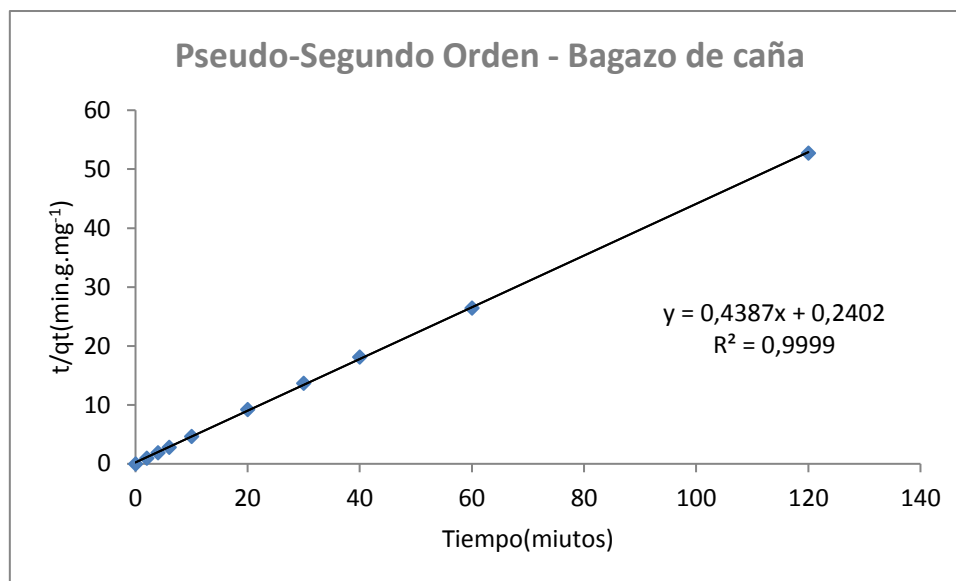


Figura 37 Pseudo-Segundo Orden - Bagazo de caña

Fuente: Autor

Para la evaluación de la cinética de adsorción de la ciprofloxacina en la mazorca de maíz, en el modelo de segundo orden se obtuvo $R^2 = 0.9999$, lo cual hizo que este modelo sea el que mejor se ajustó.

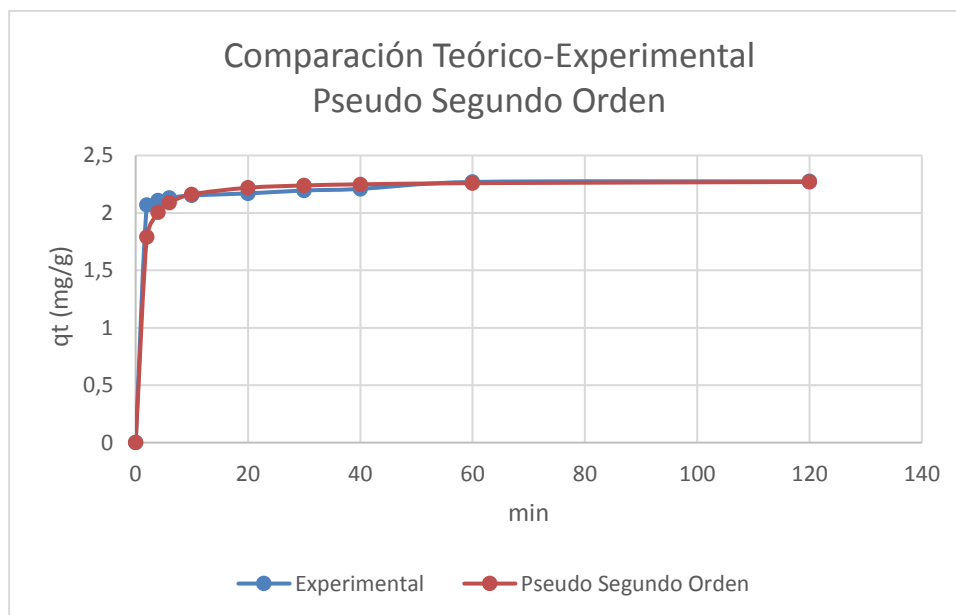


Figura 38 Comparación Teórico-Experimental Pseudo Segundo Orden - Bagazo de caña

Fuente: Autor

En un estudio previo en el 2013 se encontró que el mejor modelo cinético para el caso de la ciprofloxacina con un alga como biosorbente es el pseudo segundo orden (S. Wu et al., 2013).

Mazorca de maíz

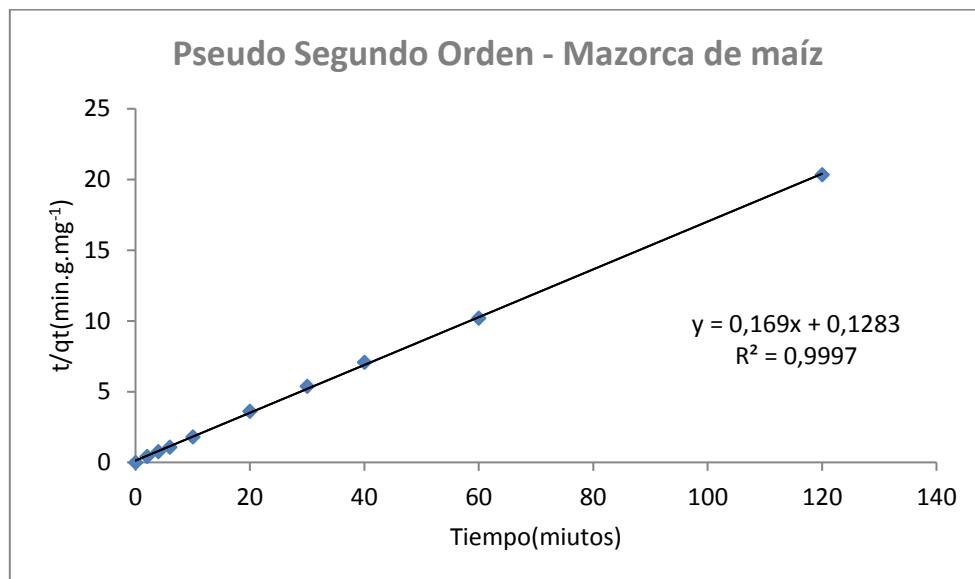


Figura 39 Pseudo Segundo Orden - Mazorca de maíz

Fuente: Autor

En el modelo pseudo segundo orden para la evaluación de la cinética de adsorción de la mazorca de maíz se obtuvo un valor de $R^2 = 0.9997$, con lo cual se define que este modelo es el que mejor se ajusta.

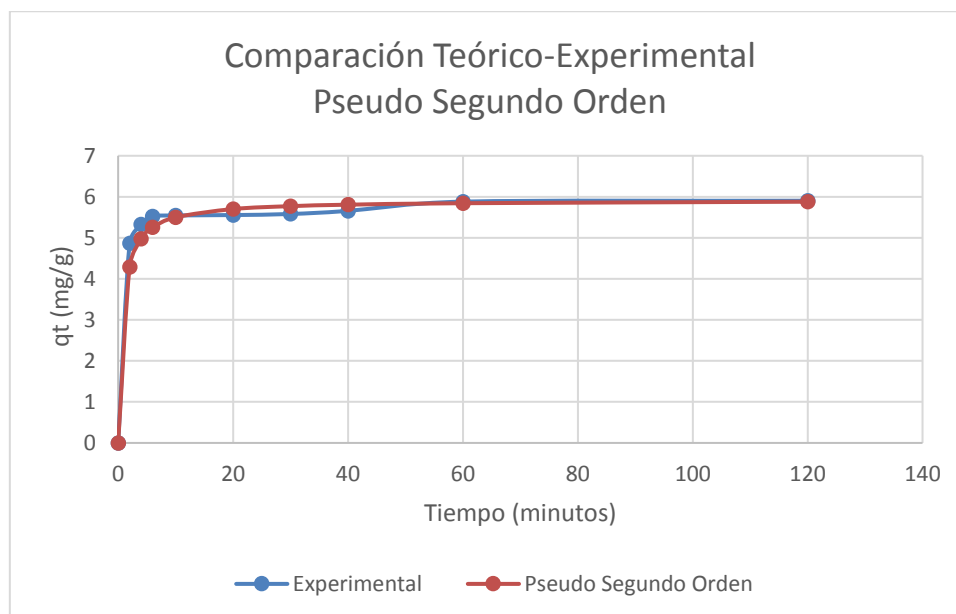


Figura 40 Comparación Teórico-Experimental Pseudo Segundo Orden - Mazorca de maíz

Fuente: Autor

El modelo pseudo segundo orden se ajusta de la manera esperada, como se observa en la Figura 40, para el estudio de la cinética de adsorción en el caso del biosorbente mazorca de maíz, lo que indica que se da un proceso de quimiosorción entre la ciprofloxacina y el adsorbente estudiado (Carabineiro, Thavorn-amornsri, Pereira, & Figueiredo, 2011).

3.5 Modelos de equilibrio de biosorción

3.5.1 Isotermas de biosorción

Bagazo de caña

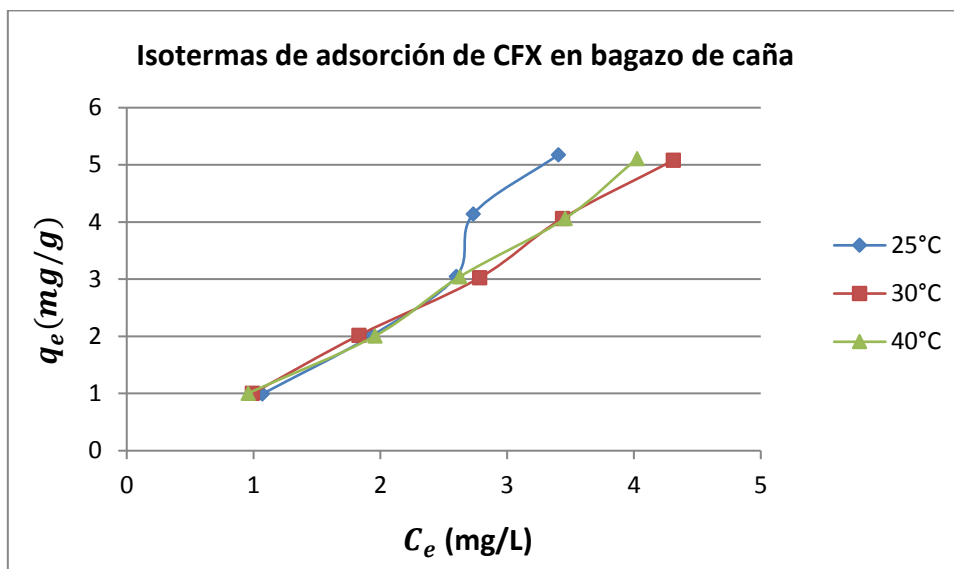


Figura 41 Isotermas de adsorción de CFX en bagazo de caña
Fuente: Autor

Se puede observar en la Figura 41 que en el caso del bagazo de caña la mejor temperatura para el estudio de las isotermas de biosorción es a 30°C, dado que existe el mejor ajuste del modelo.

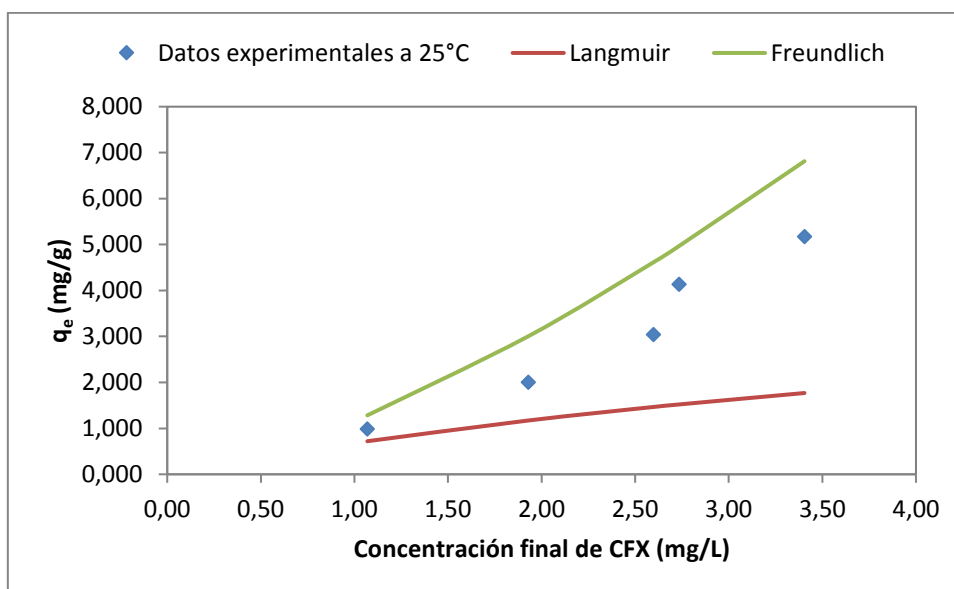


Figura 42 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con bagazo de caña a 25°C
Fuente: Autor

Cuando realizamos el proceso a 25°C y con bagazo de caña no se evidencia en la Figura 42 un ajuste significativo para ninguno de los modelos, sin embargo al que más se aproxima es al de Freundlich.

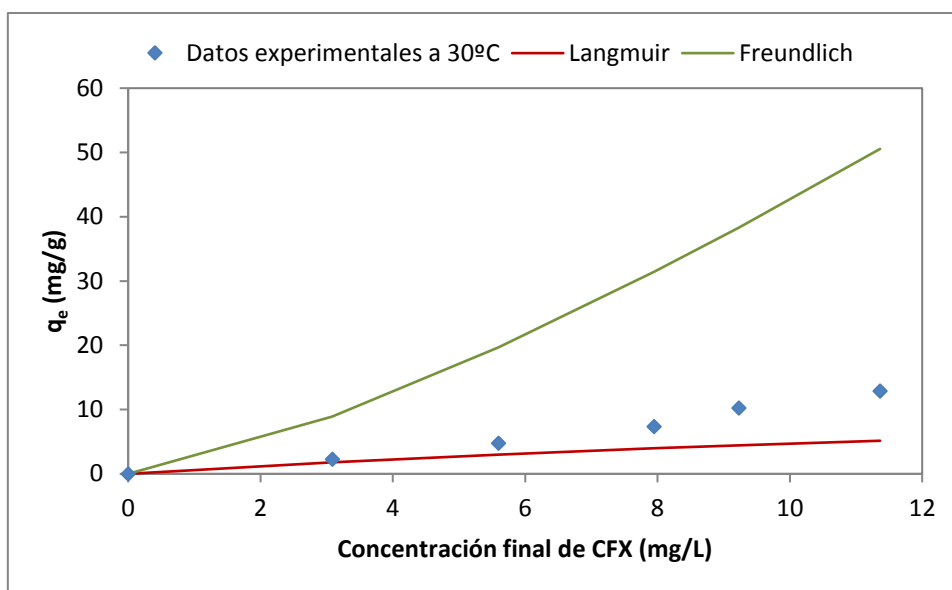


Figura 43 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con bagazo de caña a 30°C
Fuente: Autor

Al realizar el estudio a una temperatura de 30°C con el bagazo de caña como adsorbente el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir, como se muestra en la Figura 43.

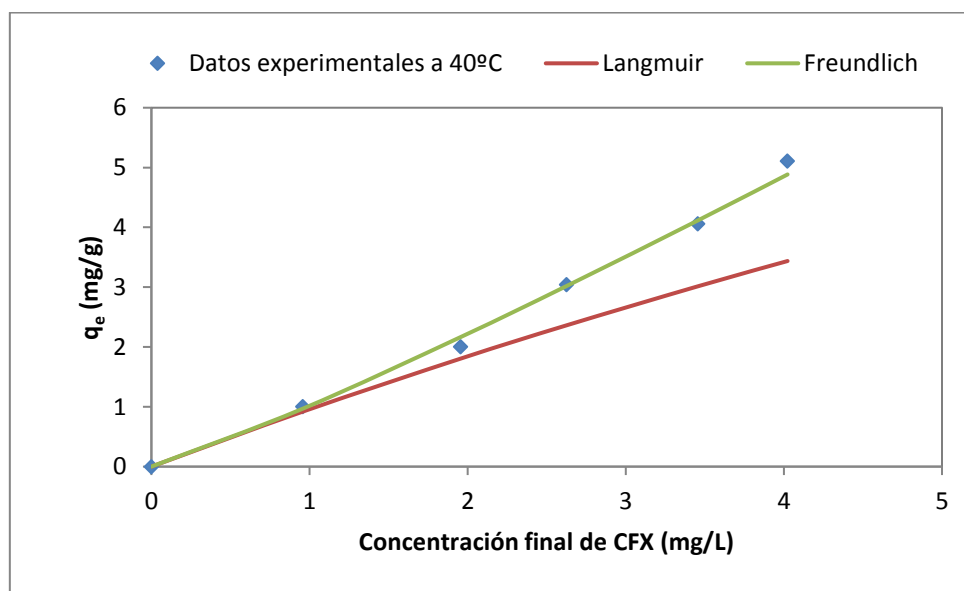


Figura 44 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con bagazo de caña a 40°C
Fuente: Autor

A una temperatura de 40°C y trabajando con bagazo de caña el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich, como se puede evidenciar en la Figura 44, lo cual indica es que en estas condiciones existen una superficie heterogénea.

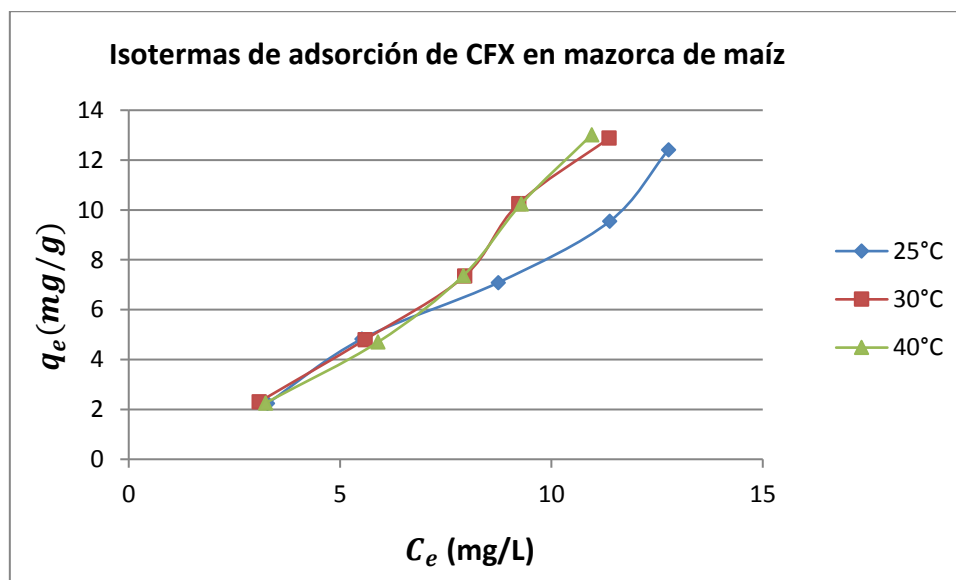
Tabla 12 Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich para la biosorción de CFX en bagazo de caña

| Parámetros | | Temperatura °C | | |
|------------|-----------|----------------|---------|---------|
| | | 25 | 30 | 40 |
| Langmuir | K_{ads} | 0.1464 | 0.0483 | 0.0423 |
| | q_{max} | 5.3191 | 20.0803 | 23.6407 |
| | R^2 | 0.9941 | 0.9987 | 0.9973 |
| Freundlich | K | 1.1655 | 1.1207 | 1.0167 |
| | n | 0.6938 | 0.9816 | 0.8870 |
| | R^2 | 0.9765 | 0.9967 | 0.9941 |

Fuente: Autor

En la Tabla 12 se detallan los parámetros isotérmicos, tanto de los modelos de Langmuir, como Freundlich, donde se observa que el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir a 30°C, dado que el valor $R^2 = 0.9987$ y la velocidad de adsorción es de $0.0483 \frac{g}{mg \cdot min}$, mientras que la adsorción máxima se da a 40°C.

Mazorca de maíz


Figura 45 Isotermas de biosorción de CFX en mazorca de maíz

Fuente: Autor

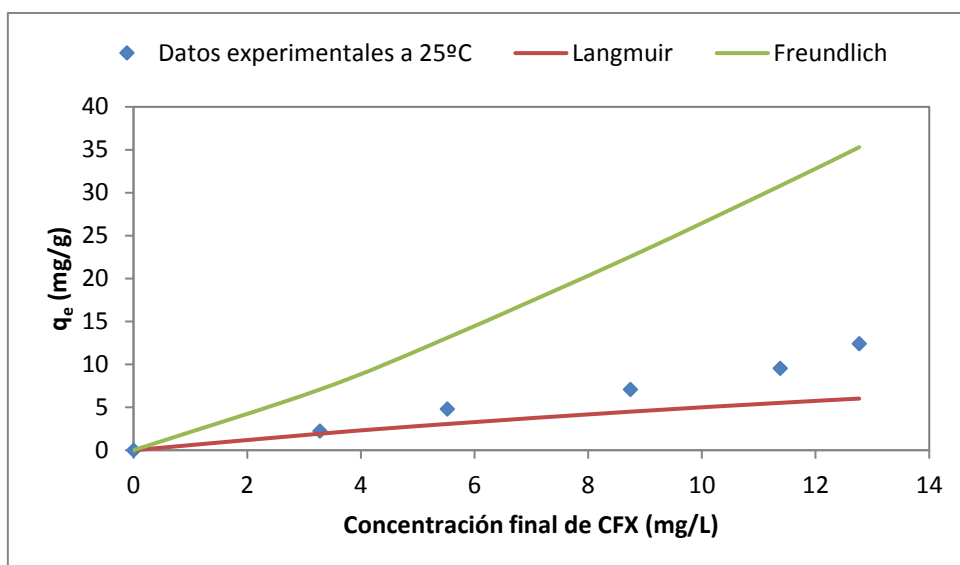


Figura 46 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con mazorca de maíz a 25°C
Fuente: Autor

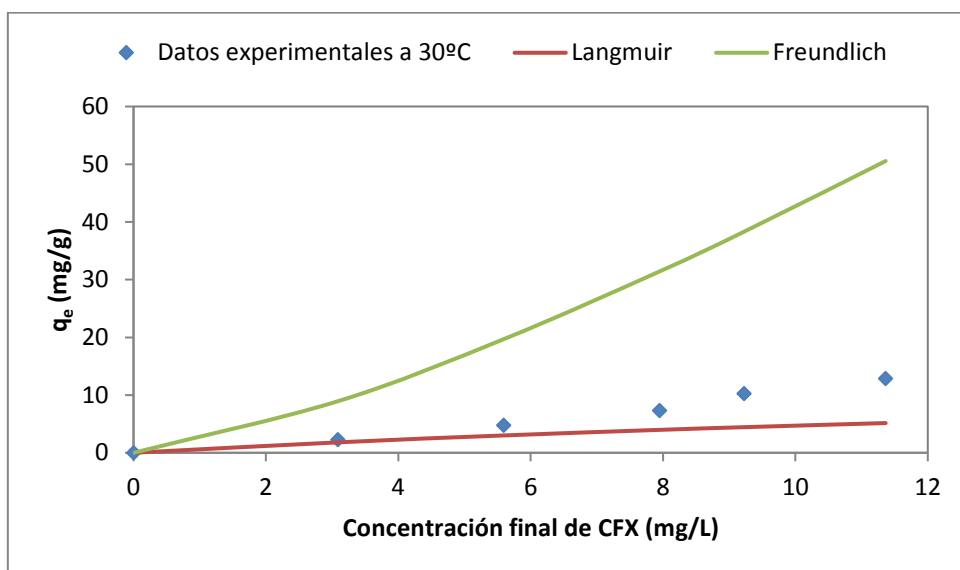


Figura 47 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con mazorca de maíz a 30°C
Fuente: Autor

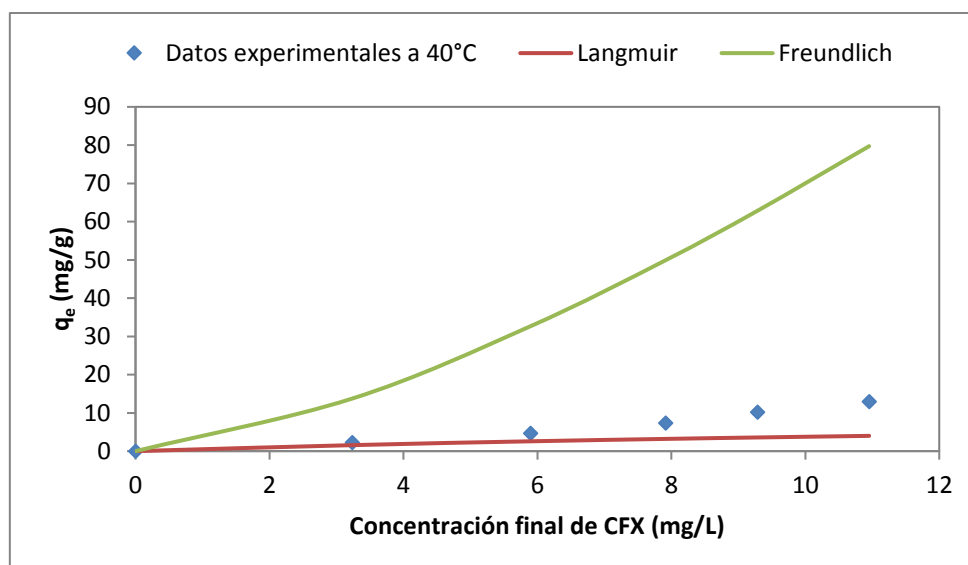


Figura 48 Comparación datos experimentales, Langmuir y Freundlich con mazorca de maíz a 40°C
Fuente: Autor

Tabla 13 Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich para la biosorción de CFX en mazorca de maíz

| Parámetros | | Temperatura °C | | |
|------------|------------------|----------------|---------|---------|
| | | 25 | 30 | 40 |
| Langmuir | K _{ads} | 0.0280 | 0.0394 | 0.0499 |
| | q _{max} | 22.8311 | 16.6667 | 11.3122 |
| | R ² | 0.9841 | 0.9989 | 0.9967 |
| Freundlich | K | 1.7370 | 1.9943 | 2.5305 |
| | n | 0.8457 | 0.7518 | 0.6938 |
| | R ² | 0.9864 | 0.9941 | 0.9916 |

Fuente: Autor

Para el caso de la mazorca de maíz en todos los estudios realizados variando las temperaturas a 25, 30 y 40 °C, la isoterma que mejor se ajustó a todos ellos fue la de Langmuir, esto se puede evidenciar en las Figuras 46, 47 y 48.

Como se puede observar en la Tabla 13 se dan a conocer los parámetros isotérmicos para determinar cuál de los modelos se ajusta mejor a las isotermas de biosorción, siendo este el modelo de Langmuir a 30°C, donde $R^2 = 0.9989$, coincidiendo esto con los resultados obtenidos para el bagazo de caña.

El coeficiente de correlación más alto es el que indica el mejor ajuste de los datos experimentales a los modelos, pudiendo concluir así que el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta al estudio ya que R^2 a una temperatura de 30°C es mayor en el caso del bagazo de caña y mazorca de maíz.

Langmuir supone que la superficie sólida presenta un número finito de sitios idénticos que son energéticamente uniformes, por lo que no hay interacción entre especies adsorbidas, entonces la cantidad adsorbida no tiene influencia sobre la velocidad de



adsorción, formándose de esta forma una monocapa cuando la superficie sólida alcanza la saturación.

4 Conclusiones

La biosorción de CFX utilizando como biosorbentes el bagazo de caña con una dosificación de 9 g/L fue del 87%, mientras que la mazorca de maíz con una dosificación de 3 g/L fue del 83%, lo que nos indica que el mejor biosorbente para la adsorción del contaminante fue la mazorca de maíz, ya que se obtuvo un porcentaje de remoción similar utilizando la tercera parte de biomasa en comparación con el bagazo de caña.

En cuanto a la dosificación se pudo comprobar que a mayor cantidad de biosorbente se dio mayor adsorción de CFX en los mismos.

Al trabajar al pH que termina la solución una vez agregada la biomasa y transcurrido el tiempo de agitación que comúnmente fue un pH de 6, la remoción del contaminante fue considerable, dado que la solución a este pH se encuentra por debajo del pKa de la ciprofloxacina y por encima del punto de carga cero del bagazo de caña y por debajo del punto de carga cero de la mazorca de maíz, es por ello que la mejor remoción de ciprofloxacina de la solución en el caso de la mazorca de maíz se da a un pH de 7 y en el caso del bagazo de caña ocurre a un pH de 6.

El mejor tiempo de contacto para la eliminación de CFX de las soluciones se dio a los 60 min, cabe recalcar que a los 10 min se alcanzó una remoción considerable, pero la máxima ocurrió a los 60 min y luego sobrepasado este tiempo, la remoción tiende a variar, lo que ocurre es que los biosorbentes tienden a saturarse y consiguiente disminuye el porcentaje de remoción.

La cinética de adsorción para la CFX fue descrita de mejor manera por el modelo Pseudo segundo orden, esto con los dos biosorbentes, lo cual describe un proceso de quimiosorción, además la velocidad máxima de adsorción para el bagazo de caña fue de $52.75 \frac{g}{mg \cdot min}$, mientras que para el caso de la mazorca de maíz esta fue de $20.33 \frac{g}{mg \cdot min}$.

Al obtener las isotermas de adsorción fue posible establecer que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales fue la isoterma de Langmuir, lo cual representa sitios homogéneos, tanto en el bagazo de caña como en la mazorca de maíz, concluyendo así una superficie homogénea para las dos biomásas.

5 Recomendaciones

Analizar un tratamiento para los biosorbentes una vez que estos se saturen con el medicamento estudiado en este caso ciprofloxacina cuando han culminado los estudios de biosorción.

Realizar los estudios de biosorción con aguas a la salida de la planta de tratamiento para conocer la interacción con otros contaminantes en el proceso.

Estudiar el procedimiento mediante columnas para comparar resultados y conocer el proceso más eficiente.

Investigar sobre la degradabilidad de la CFX en el agua, y así medir de manera más acertada la cantidad de CFX removida mediante biosorbentes.

6 Bibliografía

- Babić, S., Periša, M., & Škorić, I. (2013). Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. *Chemosphere*, 91(11), 1635–1642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.072>
- Birrel, N. L. (2016). Annual Report Maize and wheat for future climates, 20–35. Retrieved from www.cimmyt.org
- Bouyarmene, H., Hanbali, I. El, Karbane, M. E., Rami, A., Saoiabi, A., Saoiabi, S., ... Laghzizil, A. (2015). Parameters influencing ciprofloxacin, ofloxacin, amoxicillin and sulfamethoxazole retention by natural and converted calcium phosphates. *Elsevier B.V.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.049>
- Carabineiro, S. A. C., Thavorn-amornsri, T., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*, 45(15), 4583–4591. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.008>
- Cardoza, L. A., Knapp, C. W., Larive, C. K., Belden, J. B., & Lydy, M. (2004). FACTORS AFFECTING THE FATE OF CIPROFLOXACIN IN AQUATIC FIELD SYSTEMS, (Figure 1), 383–398.
- Chen, H., Gao, B., Li, H., & Ma, L. Q. (2011). Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 126(1–2), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.06.002>
- CINCAE. (2013). Informe Anual 2013. *Centro de Investigación de La Caña de Azúcar de Ecuador*, 124.
- Cruz, C. C. V, Carlos, A., Costa, A., & Assumpc, C. (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp . biomass, 91, 249–257. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00194-9)
- Doorslaer, X. Van, Demeestere, K., Heynderickx, P. M., Langenhove, H. Van, & Dewulf, J. (2011). Applied Catalysis B : Environmental UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin : Reaction kinetics and role of adsorption. *“Applied Catalysis B, Environmental,”* 101(3–4), 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.027>
- Dosal, M. A., & Villanueva, M. (2008). INTRODUCCIÓN A LA METROLOGÍA QUÍMICA:Curvas de calibración en los métodos analíticos. *Antología De Química Analítica Experimental*, 18–25. Retrieved from http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf
- El-shafey, E. I., Al-lawati, H., & Al-sumri, A. S. (2012). Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579–1586. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60949-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60949-2)
- Farm, A., Fallati, C. S., Ahumada, A. A., & Manzo, R. H. (1994). El Perfil de Solubilidad de la Ciprofloxacina en Función del pH, 13(2).

- Ferreira, V. R. A., Amorim, C. L., Cravo, S. M., Tiritan, M. E., Castro, P. M. L., & Afonso, C. M. M. (2016). International Biodeterioration & Biodegradation Fluoroquinolones biosorption onto microbial biomass: activated sludge and aerobic granular sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 110, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.02.014>
- Gad-allah, T. A., Ali, M. E. M., & Badawy, M. I. (2011). Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.066>
- Giraldo-Gutiérrez, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2008). Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(2), 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>
- Girardi, C., Greve, J., Lamshöft, M., Fetzer, I., Miltner, A., Schäffer, A., & Kästner, M. (2011). Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.004>
- Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>
- Gonzalez, S., & Petrovic, M. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, 22(10), 685–696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)
- Gu, X., Tan, Y., Tong, F., & Gu, C. (2015). Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu (II) and onto goethite surfaces. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 269, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.114>
- Hom-díaz, A., Norvill, Z. N., Blánquez, P., Vicent, T., & Guieysse, B. (2017). Ciprofloxacin removal during secondary domestic wastewater treatment in high rate algal ponds. *ECSN*, (S0045–6535(17)30509–X), 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.125>
- Janet, M., Garzón, G., Gil, M. J., Adriana, /, Soto, M., Usma, J. I., & Darío Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52–73.
- Janis, A., Francesca, V., Nicolette, B., Azzopardi, S. L. M., & Laferla, G. (2015). A simple HPLC-UV method for the determination of ciprofloxacin in human plasma. *Journal of Chromatography B*, (S1570-232–7), 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.01.006>

- Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2), 143–153. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2011.2120615>
- Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-hackmam, E. R. M., Inês, M., & Miritello, R. (2005). Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography, 41.
- Kibbey, T. C. G. (2005). Effects of pH and Cationic and Nonionic Surfactants on the Adsorption of Pharmaceuticals to a Natural Aquifer Material, 39(8), 2592–2598.
- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. . S. (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam- activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29(2), 147–156. <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4849>
- Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L. A., & Acosta-Rodriguez, I. (2005). Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*, 45(1), 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.005>
- Li, H., Zhang, D., Han, X., & Xing, B. (2014). Chemosphere Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere*, 95, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.053>
- Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., & Cai, Y. (2013). Science of the Total Environment Occurrence , distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. *Science of the Total Environment*, The, 445–446, 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.050>
- Li, X., Wang, W., Dou, J., Gao, J., Chen, S., Quan, X., & Zhao, H. (2015). Quantitative measurement by in situ fluorescence. *Journal of Water Process Engineering*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.006>
- Linder, J. A., Huang, E. S., Steinman, M. A., Gonzales, R., & Stafford, R. S. (2005). Fluoroquinolone prescribing in the United States: 1995 to 2002, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.amjmed.2004.09.015>
- Liu, Z., Sun, P., Pavlostathis, S. G., Zhou, X., & Zhang, Y. (2013). Bioresource Technology Adsorption , inhibition , and biotransformation of ciprofloxacin under aerobic conditions. *Bioresource Technology*, 144, 644–651. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.031>
- Maria, V., Frade, F., Dias, M., Carlos, A., Costa, S., Sergio, M., & Palma, A. (2014). Environmental contamination by fluoroquinolones, 50.
- Marques, R., Leal, P., Reynaldo, L., Alleoni, F., Luiz, V., & Borges, J. (2013). Chemosphere Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 92(8), 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018>

- Mas, J. L. (2014). Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos, (53), 57–62.
- Muñoz Torres, M. C. (2007). REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UNA MACRÓFITA ACÚTICA (ELEOCHARIS ACICULARIS) MUERTA (pp. 66–80).
- Navarro-arzate, F., Vargas-Radillo, J. J., Ríos Salazar, E., Barrientos Ramírez, L., Pérez-Centeno, A., Rentería Urquiza, M., ... Rutiaga Quiñones, J. (2015). Bleached pulp and fermentable sugars from sugarcane pith bagasse, 21, 117–130.
- Navarro, M. P., & Hernández, I. Y. R. (2014). Validación del método por espectrofotometría ultravioleta para control de calidad de clorhidrato de ciprofloxacina en tabletas Ciprecu Validation of the ultraviolet spectrophotometry method for the quality control of ciprofloxacin chlorhydrate in Ciprecu , 48(2), 199–212.
- Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., & Dai, H. (2016). Microporous and Mesoporous Materials Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin : Kinetics , isotherm , adsorption mechanisms studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.047>
- Pinto, J., Cruz, D., Paiva, A., Pereira, S., Tavares, P., Fernandes, L., & Varum, H. (2012). Characterization of corn cob as a possible raw building material. *CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS*, 34, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.014>
- Quesada Peñate, I. (2009). Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos. *L'Université De Toulouse*, 1–129.
- Ramos Alvariño, C. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. *Rev. CENIC Ciencias Biológicas*, 37(1), 25–31.
- Regina, V., & Ferreira, A. (2014). Removal of fluoroquinolones : biosorption in activated sludge and aerobic granular sludge.
- REIS, A. C. C., SANTOS, S. R. da S., SOUZA, S. C. de, SALDANHA, M. G., PITANGA, T. N., & OLIVEIRA, R. R. (2016). Ciprofloxacin Resistance Pattern Among Bacteria Isolated From Patients With Community-Acquired Urinary Tract Infection. *Revista Do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo*, 58(1), 1–6. <https://doi.org/10.1590/S1678-9946201658053>
- Rivera-utrilla, J., Sánchez-polo, M., Ferro-garcía, M. Á., & Prados-joya, G. (2013). Chemosphere Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water . A review. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Rodríguez, E. C., & Fernández, V. L. (2016). Caracterización de residuos agroindustriales con vistas a su aprovechamiento, 43, 27–35.
- Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. U. (2009). Removal of emerging

- contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43(15), 3787–3796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009>
- Rueda, G. Z., Gutiérrez, C., Mistretta, G., Peralta, F., Golato, M., & Ruiz, M. (2016). Determinación del contenido de humedad del bagazo de caña de azúcar por medio de microondas, 93(2), 7–12.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, K. D. (2008). *SEPARATION PROCESS PRINCIPLES Chemical and Biochemical Operations* (3rd Editio).
- Selatnia, A., Bakhti, M. Z., Madani, A., Kertous, L., & Mansouri, Y. (2004). Biosorption of Cd 2 + from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, 75, 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.005>
- Shchukarev, A., & Hanna, K. (2015). Kinetics and Mechanisms of Cipro fl oxacin Oxidation on Hematite Surfaces. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02851>
- Tan, Y., Guo, Y., Gu, X., & Gu, C. (2015). Effects of metal cations and fulvic acid on the adsorption of ciprofloxacin onto goethite, 609–617. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3351-4>
- Taylor, P., Genç, N., & Dogan, E. C. (2013). Desalination and Water Treatment Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite , activated carbon , zeolite , and pumice, (September 2014), 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.842504>
- Taylor, P., Hongsawat, P., Prarat, P., & Ngamcharussrivichai, C. (2014). Desalination and Water Treatment Adsorption of ciprofloxacin on surface functionalized superparamagnetic porous silicas, (January 2015), 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803795>
- Taylor, P., Maheshwari, M., Vyas, R. K., & Sharma, M. (2013). Desalination and Water Treatment Kinetics , equilibrium and thermodynamics of ciprofloxacin hydrochloride removal by adsorption on coal fly ash and activated alumina, (December 2014), 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.775076>
- Taylor, P., Mushtaq, M., Tan, I. M., Ismail, L., Nadeem, M., Azam, R., ... Hashmet, R. (2014). Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the Static Adsorption of Anionic Surfactants on a Malaysian Sandstone Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the Static Adsorption of Anionic Surfactants on a Malaysian Sandstone, (December), 37–41. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.785362>
- Taylor, P., Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., & Xia, Y. (2014). Biosorption Behavior of Ciprofloxacin onto *Enteromorpha prolifera* : Isotherm and Kinetic Studies Biosorption Behavior of Ciprofloxacin onto *Enteromorpha prolifera* : Isotherm and Kinetic Studies, (August 2015). <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.935288>
- Taylor, P., Zhu, X., Tsang, D. C. W., Chen, F., Li, S., & Yang, X. (2015). Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon : kinetics , isotherms , and effects of solution chemistry, (June), 37–41.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1054316>

- Tejada, C., Quiñones, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes En Aguas: Metabolitos De Fármacos. Una Revisión. *Universidad Militar Nueva Granada*, 1–48. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., König, A., Martins, A. F., & Kümmerer, K. (2009). Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products. *Chemosphere*, 76(4), 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.022>
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., Vázquez, V., & Aloma, I. (2016). Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras. *AFINIDAD LXXIII*, 135–139.
- Villanueva, C. (2007). Biosorción De Cobre (II) Por Biomasa Pretratada De Cáscara De Citrus Sinensis (Naranja), Citrus Limonium (Limón) Y Opuntia Ficus (Palmeta De Nopal), (II), 74. Retrieved from <http://www.slideshare.net/franknow/biosorcion-de-cobre-ii-por-biomasa-pretratada-de-cascara-de-naranja>
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools, 71, 179–190. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00155-5)
- Wang, L., Chen, G., Ling, C., Zhang, J., & Szerlag, K. (2017). Adsorption of Ciprofloxacin on to Bamboo Charcoal : Effects of pH , Salinity , Cations , and Phosphate, 0(0), 1–8. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Wang, L., Qiang, Z., Li, Y., & Ben, W. (2016). An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process : Sorption and biodegradation characteristics. *ScienceDirect*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.006>
- Wu, Q., Li, Z., Hong, H., Yin, K., & Tie, L. (2010). Applied Clay Science Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite, 50, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.001>
- Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., ... Xia, L. (2013). Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical Engineering Journal*, 230, 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.072>
- Wu, Y., Lu, J., Meng, M., Dai, J., Lin, X., Gao, J., ... Yan, Y. (2017). Bioinspired synthesis of pDA / SiO₂ -based porous ciprofloxacin-imprinted nanocomposite membrane by a polydopamine-assisted organic- inorganic method. *Chemical Engineering Journal*, 309, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.044>
- Yi, H., & Li, C. (2007). Voltammetric Determination of Ciprofloxacin Based on the Enhancement Effect of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) at Carbon Paste Electrode 1, 43(12), 1377–1381. <https://doi.org/10.1134/S1023193507120075>
- Zhang, C., Qiao, G., Zhao, F., & Wang, Y. (2011). Thermodynamic and kinetic

parameters of ciprofl oxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 163(1), 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.07.005>

Zhang, Y., Ghaly, A. E., & Li, B. (2012). Physical properties of corn residues. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8(ISSN: 1553-3468), 44–53. <https://doi.org/10.3844/ajbb.2012.44.53>

Zhang, Z., Hibberd, A., & Zhou, J. L. (2007). Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling, 7, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.024>